C. LUCA

pH-ul și aplicațiile lui

Scanned with OKEN Scanner

CONSTANTIN LUCA
Candidat în ştiinţe chimice

pH-ul şi aplicaţiile lui

Sen ATM

EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti — 1964

Scanned with OKEN Scanner

În această lucrare se tratează, la nivel superior, aspectele teoretice și practice ale metodelor de măsurare a *p*H-ului, indicîndu-se unele aplicații ale acestuia în diferite domenii industriale. Primele capitole cuprind noțiuni teoretice despre termodinamica elementelor galvanice, semnificația *p*H-ului, teoriile acizilor și bazelor, noțiuni despre potențialele de difuziune la joncțiunile lichid-lichid și despre coeficienții de activitate ai ionilor individuali. În ultimele capitole sînt redate aspectele practice ale metodelor de măsurare a *p*H-ului pe cale potențiometrică și colorimetrică. O atenție deosebită a fost acordată problemelor ridicate de măsurarea *p*H-ului în soluții neapoase.

Cartea cuprinde un bogat material bibliografic, care constituie un ajutor în documentarea celor ce lucrează în acest domeniu.

Lucrarea se adresează specialiștilor din industrie și din institutele de cercetări științifice, cum și celor care efectuează în mod practic măsurări de *p*H. Ea poate fi folosită, de asemenea, de studenții facultăților de chimie și ai altor facultăți înrudite.

Prefață

Industria chimică și cercetarea științifică în domeniul chimiei au luat, în anii regimului democrat popular, o dezvoltare deosebită.

„Congresul al III-lea al partidului a atribuit dezvoltării industriei chimice un loc de prim ordin în cadrul planului de 6 ani, stabilind o creștere a producției de 3,3 ori — superioară creșterii generale de 2,1 pe ansamblul industriei — și alocîndu-i 20 la sută din totalul investițiilor industriale"[1].

O dată cu marea dezvoltare pe care a luat-o industria chimică din țara noastră, progrese din ce în ce mai mari a înregistrat și chimia analitică. Dotarea laboratoarelor de chimie analitică cu aparatură fizico-chimică adecvată a fost urmată, în scurt timp, de răspîndirea pe scară mare a metodelor moderne de analiză în toate sectoarele industriei chimice. Paralel cu aceasta, un mare număr de cercetători se ocupă astăzi cu probleme teoretice și practice de chimie analitică modernă. Toate acestea cer din partea specialiștilor, mai mult ca oricînd, o susținută muncă de documentare pentru ridicarea și menținerea nivelului lor de cunoștințe la nivelul tehnicii moderne. Un ajutor prețios în această privință sînt numeroasele cărți de specialitate publicate în ultimul timp în țara noastră.

Semnificația și măsurarea pH-ului mediilor lichide, apoase și neapoase, ocupă un loc important în numeroase domenii practice și științifice: în analiza chimică, în controlul și reglarea proceselor tehnologice, în studierea echilibrelor chimice la care participă ionii de hidrogen, în cercetările biologice etc.

Noțiunea de pH, introdusă, în 1909, de Sörensen, sub numele de exponent de hidrogen, a devenit familiară tuturor chimiștilor, inginerilor, biochimiștilor etc., dar semnificația ei rămîne încă, și în prezent, un subiect foarte controversat.

Datorită unor inconveniente de ordin experimental al metodelor de determinare a pH-ului, s-a căzut de acord, la propunerea Comisiei Internaționale de Electrotehnică și a Birourilor de Standarde din diferite țări, ca noțiunea de pH să fie definită pur experimental, în funcție de metoda de măsurare. Este vorba, deci, de o standardizare a măsurilor, care trebuie cunoscută de chimistul care efectuează determinări de pH.

---

[1] *Gh. Gheorghiu-Dej*, Cuvîntare rostită la Conferința organizației de partid a orașului București — 15 februarie 1964 —, București, Editura politică, 1964, pag. 6—7.

Scanned with OKEN Scanner

Bineînțeles, standardizările adoptate fiind determinate de limitările metodelor experimentale, chimistul trebuie să cunoască pe deplin toate inconvenientele acestora.

Diversitatea metodelor de determinare a pH-ului și alegerea, dintre acestea, a celei mai adecvate, în funcție de domeniul de lucru și de scopul urmărit, pun de asemenea adeseori la încercare pe experimentator și pe chimist.

Datorită acestor multiple probleme ridicate de semnificația și de măsurarea pH-ului, am încercat să contribuim, prin lucrarea de față, la orientarea teoretică și practică a celor ce efectuează măsurări de pH.

Autorul rămîne recunoscător specialiștilor care vor face aprecieri menite să ducă la îmbunătățirea lucrării.

Autorul

Scanned with OKEN Scanner

Tabla de materii

Prefață 5

1. Principii fundamentale. Termodinamica elementelor galvanice . . 11
   A. Noțiuni generale de termodinamică 11
      1. Potențialul chimic 11
      2. Potențialul electrochimic 13
      3. Tensiunea electromotoare a unei celule 13
      4. Starea standard 16
   B. Reprezentări și semne convenționale privind măsurarea tensiunii electromotoare 17
      Bibliografie 19

2. *p*H-ul ca măsură a aciditații mediilor apoase 20
   A. Noțiunea de acid și de bază 20
   B. Concentrația ionilor de hidrogen. Noțiunea de *p*H . . . 22
   C. *p*H-ul soluțiilor apoase 23
      Bibliografie 30

3. Potențialele de difuziune la joncțiunea lichid-lichid. Activitatea ionilor individuali 31
   A. Potențialele de difuziune și activitatea ionilor individuali 31
   B. Determinarea potențialelor de difuziune la joncțiunea lichid-lichid și a coeficienților individuali de activitate a ionilor 34
      Bibliografie 40

4. Soluții tampon. Standarde de *p*H 41
   A. Proprietățile soluțiilor tampon 41
   B. Factorii care influențează *p*H-ul soluțiilor tampon . . 43
      1. Influența diluării asupra *p*H-ului soluțiilor tampon 43
      2. Influența sărurilor neutre asupra *p*H-ului soluțiilor tampon 45
      3. Influența temperaturii asupra *p*H-ului soluțiilor tampon 46
      4. Influența presiunii asupra *p*H-ului soluțiilor tampon
   C. Amestecuri tampon 53
   D. Soluții tampon etalon 60
      1. Generalități 60

Scanned with OKEN Scanner

2. Soluţii tampon standard uzuale 65
3. Obţinerea şi purificarea cîtorva substanţe utilizate la prepararea soluţiilor tampon 69
Bibliografie 70

5. Electrozi folosiţi în măsurările de *p*H 72
A. Electrozi indicatori ai activităţii ionilor de hidrogen . 73
1. Electrodul de hidrogen 73
2. Electrodul de chinhidronă 80
3. Electrodul de antimoniu 86
4. Electrodul de sticlă 88
B. Electrozi de referinţă 107
1. Electrodul de calomel 108
2. Electrodul de argint-clorură de argint 117
3. Alţi electrozi de referinţă 122
Bibliografie 125

6. Măsurarea tensiunii electromotoare a *p*H-ului 129
A. Măsurarea t.e.m. a celulelor cu rezistenţă interioară mică 129
1. Metoda compensaţiei 129
2. Potenţiometrul P.P.T.V_1 131
3. Galvanometre 133
4. Elemente etalon 134
B. Măsurarea t.e.m. a elementelor cu rezistenţă interioară mare 137
1. Principiile de funcţionare a electrometrelor cu tuburi electronice pentru măsurarea *p*H-ului 138
2. Factorii care influenţează măsurările efectuate cu *p*H-metrul 140
3. Verificarea şi pregătirea *p*H-metrului pentru efectuarea măsurărilor 142
C. Progrese recente în fabricarea *p*H-metrelor 145
1. *p*H-metrul M.V. 11 146
2. *p*H-metrul „Ridan PCR” 151
3. Electrometrul tip 2517/M 154
Bibliografie 155

7. Unele aplicaţii ale *p*H-ului 157
A. Înregistrarea continuă a *p*H-ului 159
B. Controlul şi reglarea automată a *p*H-ului 162
C. Aplicaţiile *p*H-ului în diferite ramuri ale industriei . . 165
1. *p*H-ul în industria celulozei 165
2. *p*H-ul în industria alimentară 167
3. *p*H-ul în băile galvanice 170
4. *p*H-ul în agricultură 173
Bibliografie 175

8. *p*H-ul ca măsură a aciditătii mediilor neapoase şi parţial apoase 177
A. Acizi şi baze în dizolvanţi neapoşi 177
B. Măsurarea *p*H-ului în soluţii neapoase şi parţial apoase. Scări de *p*H 180

Scanned with OKEN Scanner

C. Utilizarea electrozilor indicatori în medii neapoase și parțial apoase 189
1. Electrodul de hidrogen 189
2. Electrodul de chinhidronă 190
3. Electrodul de antimoniu 191
4. Electrodul de sticlă 191
D. Utilizarea electrozilor de referință în medii neapoase și parțial apoase 193
1. Electrodul de argint-clorură de argint 193
2. Electrodul de argint-bromură de argint 198
3. Electrodul de argint-iodură de argint 199
4. Electrodul de calomel 199
E. Soluții tampon etalon în medii neapoase sau parțial apoase 199
1. Alegerea stării de referință a coeficientului de activitate *f* 200
2. Determinarea *p*H-ului soluțiilor tampon etalon în medii neapoase sau parțial apoase 202
Bibliografie 206

9. Determinarea colorimetrică și spectrofotometrică a *p*H-ului . . 210
A. Noțiuni despre indicatori și teoria indicatorilor . . . 210
1. Teoria ionică 210
2. Teoria cromoforă 213
B. Metode colorimetrice de determinare a *p*H-ului 215
1. Metoda colorimetrică cu soluții tampon etalon . . . 215
2. Metode colorimetrice fără soluții tampon 218
3. Determinarea colorimetrică a *p*H-ului în volume mici de soluție 224
C. Determinarea spectrofotometrică a *p*H-ului 225
Bibliografie 228

Anexă 230

Scanned with OKEN Scanner

1 Principii fundamentale. Termodinamica elementelor galvanice

Determinarea electrometrică a *p*H-ului constă în evaluarea unei constante cuasitermodinamice, pe baza măsurării tensiunii electromotoare a unor celule galvanice adecvate. În acest capitol se vor expune pe scurt principiile de bază ale termodinamicii soluţiilor de electroliţi şi ale măsurării tensiunii electromotoare. Aceste noţiuni sînt strict necesare înţelegerii teoriei şi practicii măsurărilor de *p*H.

A. Noţiuni generale de termodinamică

1. Potenţialul chimic

In majoritatea cazurilor, procesele electrochimice au loc, practic, la temperatură şi presiune constante. De aceea, se obişnuieşte ca la studiul reacţiilor electrochimice, să se considere drept criteriu al posibilităţii desfăşurării spontane a procesului *potenţialul termodinamic* al lui Gibbs[1]. Această mărime exprimă lucrul maxim furnizat de sistem în condiţiile date. Desfăşurarea spontană a procesului este însoţită de o micşorare a potenţialului termodinamic. Acesta este legat de entalpie şi de entropie prin relaţia:

$$G = H - TS, \tag{1.1}$$

în care G este energia liberă sau potenţialul termodinamic, H — entalpia, T — temperatura absolută şi S — entropia.

Cînd lucrul efectuat de sistem este îndreptat în sens contrar presiunii exterioare, diferenţiala totală a lui G este redată prin relaţia:

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T, \tag{1.2}$$

în care V este volumul sistemului, iar p — presiunea în sistem.

---

[1] Potenţialul termodinamic al lui Gibbs se mai numeşte şi *energie liberă la presiune constantă, potenţial izobar-izoterm sau potenţial izobar.*

Scanned with OKEN Scanner

Introducerea unei cantităţi dn_i moli de component i, cînd cantităţile tuturor celorlalte componente rămîn neschimbate, la temperatură şi presiune constante, va modifica potenţialul termodinamic cu mărimea $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i$. Variaţii corespunzătoare ale potenţialului termodinamic vor fi produse şi de variaţia cantităţii celorlalte componente.

Variaţia energiei libere a sistemului va fi redată, în acest caz, de relaţia:

$$dG = Vdp - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2,n_3\cdots,n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1,n_3,\cdots,n_i} dn_2 + \cdots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_1,n_2,\cdots,n_{i-1}} dn_i. \quad (1.3)$$

Notînd prescurtat derivatele parţiale cu μ, ecuaţia (1.3) poate fi redată astfel:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_i dn_i \quad (1.4)$$

sau

$$dG = Vdp - SdT + \Sigma \mu_i dn_i. \quad (1.5)$$

Aceste derivate parţiale se numesc *potenţiale chimice* ale componentelor.

Condiţia de echilibru la temperatură şi presiune constante aplicată reacţiei generale:

$$aA + bB = cC + dD \quad (1.6)$$

este echivalentă relaţiei:

$$\Sigma_i \mu_i dn_i = -\mu_A dn_A - \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D = 0 \quad (1.7)$$

deoarece, la echilibru, potenţialul fiecărui component al sistemului în toate porţiunile sale trebuie să fie acelaşi, oricare ar fi starea lui fizică.

Dacă procesul decurge conform ecuaţiei (1.6) se poate scrie:

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} \quad (1.8)$$

şi deci din relaţiile (1.7) şi (1.8) rezultă:

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D. \quad (1.9)$$

Potenţialul chimic al fiecărui component de ordinul i al sistemului poate fi definit, în cazul soluţiilor diluate, prin ecuaţia:

$$\mu_i = \mu^\circ_{i(p,T)} + RT \ln N_i, \quad (1.10)$$

în care $\mu^\circ_{i(p,T)}$ este potenţialul chimic standard, iar N_i este concentraţia molală a componentului de ordinul i.

La soluţii mai concentrate, relaţia (1.10) ia forma:

$$\mu_i = \mu^\circ_{i(p,T)} + RT \ln N_i f_i, \quad (1.11)$$

în care f_i este coeficientul de activitate al componentului de ordinul i, iar produsul $N_i f_i$ este activitatea, care se poate nota cu a_i.

În acest caz, se poate deduce relația:

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = -RT \ln \frac{a_C^c \; a_D^d}{a_A^a \; a_B^b} \qquad (1.12)$$

sau

$$c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ = -RT \ln K, \qquad (1.13)$$

în care K este constanta de echilibru a sistemului.

2. Potențialul electrochimic

Procesele electrochimice decurg în stratul superficial, la limita de separare electrod-electrolit. La introducerea unui electrod metalic într-o soluție care conține ionii aceluiași metal are loc o trecere a particulelor încărcate electric (ioni) din metal în soluție sau invers, trecere provocată de diferența dintre potențialele chimice ale acestor particule în cele două faze. Din această cauză, la limita de separare a fazelor se formează așa-numitul *strat dublu electric*. Tendința ionilor de a trece dintr-o fază în alta sub acțiunea diferenței potențialelor chimice este echilibrată de cîmpul stratului dublu electric. La trecerea particulelor dintr-o fază în alta se efectuează un lucru mecanic în sens contrar atît forțelor chimice, cît și forțelor electrice.

Variația energiei libere a sistemului, cînd în acesta se introduce reversibil, la temperatură și presiune constante, un mol de ioni sau de electroni, va fi compusă din însumarea potențialului chimic și a lucrului efectuat în sens invers cîmpului electric. Această sumă constituie *potențialul electrochimic* ($\bar{\mu}$).

În acest caz se obține:

$$\Delta G = \Delta\bar{\mu}_i = \Delta\mu_i + z_i \mathfrak{F} \Delta e, \qquad (1.14)$$

unde z_i este valența ionului, Δe este diferența dintre potențialele electrice ale celor două faze, iar $\mathfrak{F}$ — numărul lui Faraday.

La echilibru se obține:

$$\Delta\bar{\mu}_i = 0 \text{ și deci } \Delta\mu_i + z_i \mathfrak{F} \Delta e = 0.$$

3. Tensiunea electromotoare a unei celule

Dacă se consideră celula electrochimică:

$$(Pt)H_2|HCl|Cl_2(Pt)$$

reacțiile care au loc la cei doi electrozi sînt următoarele:

la anod (electrodul din dreapta): $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$

la catod (electrodul din stînga): $H_2 - 2e = 2H^+$

O astfel de celulă poate transforma energia chimică de formare sau de descompunere a electrolitului în energie electrică. Energia liberă a procesului global, reprezentat prin ecuația:

$$H_2 + Cl_2 = 2H^+ + 2Cl^-$$

va genera energia electrică.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă procesul decurge termodinamic reversibil, lucrul maxim util pe care îl poate produce celula este $zE\mathfrak{F}$ jouli (z fiind numărul de electroni care iau parte la reacţie, iar E — tensiunea electromotoare a elementului).

În cazul unei desfăşurări spontane şi reversibile, variaţia energiei libere va fi egală cu lucrul maxim şi deci:

$$-\Delta G = zE\mathfrak{F}. \tag{1.15}$$

Pentru cazul reacţiei generale:

$$aA + bB = cC + dD$$

care se presupune că decurge reversibil la temperatură şi presiune constante, se poate scrie:

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = -z\mathfrak{F}E \tag{1.16}$$

şi deci

$$-z\mathfrak{F}E = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \, a_D^d}{a_A^a \, a_B^b} \tag{1.17}$$

sau

$$E = E^\circ - \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln \frac{a_C^c \, a_D^d}{a_A^a \, a_B^b}, \tag{1.18}$$

unde

$$E^\circ = \frac{c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ}{z\mathfrak{F}} = \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln K. \tag{1.19}$$

Se poate vedea că E° este tensiunea electromotoare (t.e.m.) a elementului pentru $\frac{a_C^c \, a_D^d}{a_A^a \, a_B^b} = 1$ şi se numeşte *tensiunea electromotoare standard* a elementului.

Schimbul de electroni dintre electrolit şi electrod este însoţit, evident, de o modificare de valenţă. Din această cauză, trecerea curentului între conductoarele metalice şi electrolitice este însoţită întotdeauna de o reacţie chimică.

Legile termodinamicii pot da informaţii numai asupra reacţiei complete care decurge în celulă şi asupra diferenţei de potenţial dintre electrozi. Pe de altă parte, cerinţele particulare proprii măsurărilor de pH impun considerarea atentă a semireacţiei care se produce în fiecare semicelulă şi a potenţialelor individuale de electrozi.

O scară „absolută" a potenţialelor individuale de electrozi a fost mult timp căutată, atît prin metode teoretice cît şi pe cale experimentală.

Latimer şi colaboratorii săi [1], Ianevski [2] şi Pleskov [3], urmărind problema din punct de vedere teoretic, au determinat energiile libere ale unor soluţii de ioni într-un mediu dielectric, utilizînd ecuaţia lui Born [4]. Valorile obţinute au fost utilizate pentru calcularea potenţialului absolut al electrodului de calomel. Potenţialul obţinut corespunzînd procesului:

$$Hg(l) + Cl^- = \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 + e$$

este — 0,495 V.

Scanned with OKEN Scanner

Patrick și Littler [5], prin determinarea experimentală a efectului concentrației asupra formării stratului dublu electric al lui Helmholtz, au ajuns la concluzia că potențialul absolut al electrodului de hidrogen este 0,47 V.

Cu toate încercările efectuate, pînă în prezent nu a putut fi încă stabilită cu precizie o scară absolută de potențiale.

O scară numerică de potențiale, satisfăcînd practic aproape toate cerințele, poate fi bazată pe un punct de referință convențional, ales în mod arbitrar. Se definește, astfel, ca potențial zero, potențialul unui electrod reversibil de hidrogen la o presiune a gazului de 1 At, introdus într-o soluție conținînd ioni de hidrogen cu o activitate egală cu unitatea:

$$(\mathrm{Pt})\mathrm{H_2}(1\ \mathrm{At})|\mathrm{H^+}(a=1)$$

Se va studia întîi celula în care pe unul dintre electrozi ionul care determină potențialul este cationul metalului, iar pe celălalt electrod, ionul de hidrogen. Reacțiile care au loc în această celulă sînt următoarele:

$$\mathrm{Me}^{z+} + ze \rightleftarrows \mathrm{Me}$$

și

$$\frac{z}{2}\,\mathrm{H_2} - ze \rightleftarrows z\mathrm{H^+}$$

Prin funcționarea spontană a celulei are loc reacția:

$$\mathrm{Me}^{z+} + \frac{z}{2}\mathrm{H_2} = \mathrm{Me} + z\mathrm{H^+}$$

Ținînd seamă de ecuația (1.18) se poate scrie, în cazul în care $a_{\mathrm{H^+}}=1$ și $p_{\mathrm{H_2}}=1$ (fugacitatea hidrogenului în faza gazoasă) și $a_{\mathrm{Me}}=1$ (activitatea metalului considerat în stare standard se consideră egală cu unitatea):

$$E = \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln K - \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln \frac{1}{a_{\mathrm{Me}^{z+}}} \qquad (1.20)$$

sau

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln a_{\mathrm{Me}^{z+}} \qquad (1.21)$$

În aceste relații, E este potențialul metalului în raport cu potențialul electrodului de hidrogen.

Dacă unul dintre electrozii celulei electrochimice este reversibil în raport cu anionul A, iar celălalt, în raport cu ionul de hidrogen, reacțiile la fiecare semicelulă vor fi:

$$\mathrm{A}^{z-} - ze \rightleftarrows \mathrm{A}$$

$$z\mathrm{H^+} + ze \rightleftarrows \frac{z}{2}\mathrm{H_2}$$

Prin funcționarea spontană a elementului are loc reacția:

$$\mathrm{A} + \frac{z}{2}\mathrm{H_2} = z\mathrm{H^+} + \mathrm{A}^{z-}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Analog celor arătate în primul caz, se poate scrie:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{A^{z-}}}{a_A} . \qquad (1.22)$$

De cele mai multe ori A este un gaz și, în acest caz, pentru presiunea de 1 At, se poate scrie:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{z\mathfrak{F}} \ln a_{A^{z-}} . \qquad (1.23)$$

(Activitatea unui gaz la presiunea de 1 At este considerată egală cu unitatea.)

Potențialul unui electrod individual, raportat la electrodul standard de hidrogen, este deci t.e.m. a unei celule constînd din electrodul respectiv și din electrodul standard de hidrogen. Această mărime nu trebuie să includă potențialele de difuziune care apar la interfața lichid-lichid, între cele două semicelule.

Din cauza unor dificultăți experimentale, electrodul standard de hidrogen este înlocuit, în măsurările curente, cu alți electrozi, ale căror potențiale reproductibile sînt verificate în prealabil cu ajutorul electrodului standard de hidrogen. Astfel de electrozi se numesc *electrozi de referință* sau *electrozi de comparație*.

4. Starea standard

În scopul determinării potențialelor standard de electrod este necesar să se precizeze starea standard. Alegerea stării standard cu activitatea egală cu unitatea este în mare parte arbitrară. Din relația (1.11) se poate vedea că valoarea numerică a activității unei substanțe date variază cu starea de referință aleasă. Posibilitatea alegerii libere a unei stări standard adecvate unui anumit domeniu de studiu prezintă numeroase avantaje practice, care depășesc inconvenientele legate de confuziile ce pot apărea din lipsa unei reguli unitare.

Pentru măsurările electrometrice este avantajos să se folosească stările standard descrise în continuare.

Pentru gaze, activitatea la orice temperatură este luată egală cu presiunea parțială a componentului gazos. Starea standard este considerată la presiunea gazului egală cu o atmosferă, avînd deci activitatea egală cu unitatea.

Pentru solide pure și pentru lichide pure la presiunea atmosferică, activitatea este luată egală cu unitatea la toate temperaturile.

Pentru solvați, starea standard este aleasă în mod arbitrar ca fiind soluția cu activitatea egală cu unitatea. Starea standard se alege cu condiția ca $a/m=1$ (a fiind activitatea și m — molalitatea) atunci cînd $m \to 0$, adică la o molalitate zero sau la diluție infinită a solvatului.

Este de remarcat că starea ipotetică aleasă nu are numai activitatea egală cu unitatea, dar prezintă și toate celelalte proprietăți termodinamice ale unei soluții la diluție infinită.

Trebuie să se remarce faptul că atunci cînd se adoptă starea standard uzuală pentru soluțiile apoase, activitățile substanțelor în soluțiile reale nu sînt de obicei egale cu molalitățile, mai ales dacă sub-

Scanned with OKEN Scanner

stanţele sînt electroliţi. Se defineşte, în acest caz, noţiunea de coeficient de activitate (f_m) ca fiind raportul dintre activitate (a_m) şi molalitate (m):

$$f = \frac{a}{m} . \tag{1.24}$$

Adeseori coeficienţii de activitate sînt definiţi în raport cu concentraţia molară (c) sau cu fracţia molară (x):

$$f_c = \frac{a_c}{c} \; ; \quad f_x = \frac{a_x}{x} \tag{1.25}$$

Activităţile şi coeficienţii de activitate în scară molală pot fi transformaţi în scară molară prin relaţiile:

$$a_m = \frac{a_c}{\rho} \tag{1.26}$$

şi

$$f_m = \frac{f_c}{\rho \frac{m}{c}} \tag{1.27}$$

în care ρ este densitatea dizolvantului. Ecuaţia (1.24), aplicată formal la ioni, se scrie de obicei în modul următor:

$$f_+ = \frac{a_+}{m_+} \text{ sau } f_- = \frac{a_-}{m_-} . \tag{1.28}$$

De fapt nu se pot determina coeficienţii de activitate individuali ai ionilor deoarece, în conformitate cu principiul electroneutralităţii, măsurările pot fi făcute numai asupra soluţiilor de electroliţi în ansambluri neutre. În consecinţă, în locul activităţii ionilor individuali, respectiv al coeficienţilor de activitate ai anionilor şi cationilor (f_+ şi f_-), sînt determinaţi aşa-numiţii *coeficienţi medii de activitate* (v. şi tabela 4 din Anexă).

Coeficientul mediu de activitate al electroliţilor binari se defineşte astfel:

$$f_\pm = \sqrt{f_+ f_-} \tag{1.29}$$

dedus din activitatea medie a electrolitului binar:

$$a_\pm = \sqrt{a_+ a_-} = \sqrt{m_+ m_-} \cdot \sqrt{f_+ f_-} . \tag{1.30}$$

Prin urmare:

$$f_\pm = \frac{a_\pm}{m_\pm} \tag{1.31}$$

B. Reprezentări şi semne convenţionale privind măsurarea tensiunii electromotoare

Pentru reprezentarea celulelor electrochimice au fost adoptate următoarele semne convenţionale:

— interfaţa electrod-electrolit se notează cu o linie verticală (|);

— interfaţa lichid-lichid se indică printr-o linie dublă verticală (||);

Scanned with OKEN Scanner

— mai mulţi electroliţi în aceeaşi soluţie se separă prin virgulă (,);

— starea fizică a unui component se indică cu notaţiile (s), (l), (g) şi (aq), reprezentînd respectiv: solid, lichid, gaz şi soluţie apoasă. Adeseori, stările fizice nu se mai indică.

Ţinînd seamă de aceste reguli se poate reprezenta celula de măsurare a pH-ului cu electrod de sticlă şi electrod de calomel saturat, în modul următor:

$$\begin{array}{l}\text{electrod}\\ \text{de sticlă}\end{array}\Big|\ \text{soluţie X}\ \Big\|\ \begin{array}{c}\text{KCl}\\ \text{(soluţie saturată)}\end{array}\Big|\ Hg_2Cl_2(s)\ \Big|\ Hg(l) \qquad (1.32)$$

Pentru a indica polaritatea unei celule electrochimice a fost adoptată convenţia de mai jos, astăzi pe cale de a se generaliza, şi care permite să se coreleze reprezentarea celulei, forma în care se scrie reacţia ce are loc în celulă şi variaţia energiei libere care se calculează pentru această reacţie.

Astfel s-au adoptat convenţiile următoare:

Tensiunea electromotoare are semn pozitiv dacă electrodul din partea stîngă a schemei este negativ, iar cel din partea dreaptă este pozitiv. Acest sistem, admis azi în S.U.A. drept standard, a fost adoptat tot mai mult şi în Europa, unde înainte se aplica sistemul invers faţă de acesta.

La scrierea reacţiei care are loc în celula galvanică se consideră că oxidarea are loc totdeauna la electrodul din stînga, iar reducerea, la cel din dreapta. Rezultă că tensiunea electromotoare pozitivă corespunde desfăşurării spontane a reacţiei de la stînga la dreapta, iar tensiunea electromotoare negativă corespunde cazului invers.

Variaţia energiei libere corespunzătoare reacţiei din celula electrochimică este dată de relaţia

$$\Delta G = -zE\mathfrak{F},$$

în care semnul t.e.m. este dat de regula de mai sus.

Aplicînd aceste reguli la celula:

$$(Pt)H_2(g,\ 1\ At)|HCl(0{,}1\ m)|AgCl|Ag(s)$$

se va scrie reacţia ce are loc în celulă în modul următor:

$$\frac{1}{2}\,H_2(g,\ 1\ At) + AgCl(s) = Ag(s) + HCl(0{,}1\ m)$$

t.e.m. va fi pozitivă, iar reacţia spontană va decurge de la stînga la dreapta. Variaţia energiei libere pentru această reacţie va fi negativă:

$$\Delta G = -zE\mathfrak{F} = -1 \cdot 96\,494 \cdot 0{,}3523 \approx -34\,000\ J. \qquad (1.33)$$

Deoarece potenţialul de electrod exprimă de fapt potenţialul electrodului în raport cu soluţia în care acesta este scufundat, el trebuie să fie negativ pentru metalele active (metalele alcaline sau alte metale capabile să reducă ionii de hidrogen). Aceste metale con-

B.R.
S.P. 1170

Scanned with OKEN Scanner

stituie electrodul negativ al unei celule complete. În practică, respectînd regulile de mai sus pentru scrierea și stabilirea semnului t.e.m., se pot deduce semnele potențialelor de electrod.

Bibliografie

1. Latimer W. M., Pitzer K. S., Slavsky C. M., J. Chem. Phys., **7**, 108 (1939).
2. Яневский Е. А., Ж.Ф.Х., **22**, 1397 (1948).
3. Плешков В. А., Ж.Ф.Х., **23**, 104 (1949)
4. Born M. Z. physik, **1**, 221 (1920).
5. Patrick W. A., Littler C. L., J. Phys. & Colloid Chem., **54**, 1016 (1950).
6. Debye P., Hückel E., Z. physik., **24**, 185 (1923).

Scanned with OKEN Scanner

2 pH-ul ca măsură a aciditătii mediilor apoase

A. Noţiunea de acid şi de bază

Valoarea *p*H-ului este utilizată, în general, pentru a indica proprietăţile acide ale unor medii lichide. Uneori se vorbeşte despre aciditatea unui acid, înţelegîndu-se prin aceasta puterea lui de disociere:

$$HX \rightleftharpoons H^+ + X^- \qquad (2.1)$$

care poate fi exprimată în principiu prin constanta de disociere. Această constanţă nu poate fi însă măsurată, deoarece echilibrul existent în soluţie este legat şi de prezenţa moleculelor dizolvantului:

$$HX + B \rightleftharpoons BH^+ + X^- \qquad (2.2)$$

în care B este un acceptor de protoni, de exemplu apa. Prin urmare, aciditatea unui acid depinde de natura dizolvantului respectiv.

Cu ajutorul *p*H-ului se poate indica aciditatea unui mediu, determinată prin conţinutul de acid şi prin constanta de disociere a acestuia.

Dintre diferitele definiţii formulate pentru noţiunea de acid se vor menţiona aici numai trei.

a. *Definiţia lui Arrhenius*, care se referă numai la soluţiile apoase şi defineşte un acid ca o substanţă care, dizolvată în apă, pune în libertate ioni de hidrogen, iar o bază, ca o substanţă care, în mod analog, furnizează ioni de hidroxil.

Conform concepţiilor actuale, prin ioni de hidrogen trebuie să se înţeleagă protoni hidrataţi, iar prin ioni de hidroxil, ioni OH^-, de asemenea hidrataţi. Acidul clorhidric este un acid pentru că, în contact cu apa, pune în libertate ioni de hidrogen, iar hidroxidul de potasiu este o bază pentru că, în contact cu apa, pune în libertate ioni de hidroxil. În realitate nu se poate şti dacă acest proces constă, de fapt, în scindarea HCl în H_3O^+ şi Cl^-, sau dacă are loc reacţia:

$$HCl + OH^- + H^+ = Cl^-(H_2O) + H^+ \qquad (2.3)$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv

$$KOH + H^+ + OH^- = K^+(H_2O) + OH^- \qquad (2.4)$$

În orice caz, definiţia lui Arrhenius este limitată la soluţiile apoase în care există atît ioni de hidrogen cît şi ioni de hidroxil.

b. *Definiţia lui Brönsted-Lowry*, conform căreia fiecare acid este un donor de protoni şi, fiecare bază, un acceptor de protoni, scoate în evidenţă corelaţia dintre acid şi bază:

$$\underset{\text{acid}}{BH} \rightleftharpoons \underset{\text{bază}}{B^-} + H^+ \qquad (2.5)$$

Această corelaţie, în definiţia lui Arrhenius, nu rezultă decît din produsul ionic al apei.

c. *Definiţia lui Lewis*, cea mai generală, consideră acidul ca un acceptor de perechi de electroni, iar baza, ca un donor de perechi de electroni.

Aceste trei definiţii clasifică diferit una şi aceeaşi substanţă. Astfel, în sensul definiţiei lui Arrhenius, acidul clorhidric este bineînţeles un acid, iar în sensul definiţiei lui Lewis, acidul clorhidric nu mai este un acid. Ionul de clor este o bază după definiţia lui Brönsted-Lowry şi a lui Lewis, iar după definiţia lui Arrhenius, ionul de clor nu este o bază.

Definiţia lui Lewis este mult mai generală, mai cuprinzătoare. Astfel, această definiţie include în categoria acizilor ionul de hidrogen şi ionii metalelor care pot coordina perechi de electroni liberi ai bazelor. Este interesant, în acest sens, paralelismul care există între tăria bazelor organice (constanta de bazicitate) şi stabilitatea combinaţiilor de coordinaţie ale acestor baze cu ionii metalici (constanta de instabilitate a complecşilor [1—5]).

Cînd se urmăreşte măsurarea aciditătii unei soluţii, se determină, în primul rînd, conţinutul în acid al acesteia. Pînă în prezent nu există, însă, o metodă generală pentru măsurarea conţinutului în acceptori de electroni, care ar permite aşezarea, la baza măsurărilor de aciditate, a definiţiei generale a lui Lewis. Din această cauză, măsurarea aciditătii poate fi luată în consideraţie numai la acizii în sensul definiţiilor lui Arrhenius sau Brönsted-Lowry. Totuşi, chiar la aceşti acizi, pe lîngă conţinutul lor, trebuie să se determine şi tendinţa de a ceda ionii de hidrogen, deoarece această tendinţă hotărăşte proprietăţile acide şi, implicit, aciditatea mediului. De asemenea, deşi definiţia dată de Brönsted-Lowry pentru acizi cuprinde noţiunea de donor de protoni, totuşi, practic, protoni liberi nu există, aşa cum s-a arătat, în nici un mediu lichid. Chiar într-un acid pur are loc o solvatare a protonilor, de exemplu în acid acetic:

$$H^+ + CH_3COOH = CH_3COOH_2^+ \qquad (2.6)$$

Astfel, ori de cîte ori este vorba de acizi care furnizează protoni, deci şi cei care se încadrează în definiţia lui Arrhenius, aciditatea este întotdeauna determinată de protonii solvataţi, ceea ce arată faptul că totdeauna trebuie luat în consideraţie şi dizolvantul soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

Definiţii şi teorii asupra acizilor, importante din punct de vedere teoretic, dar fără posibilităţi mari de generalizare practică, au fost date şi de alţi autori [6—9].

B. Concentraţia ionilor de hidrogen. Noţiunea de *p*H

Referindu-ne la cazul cel mai frecvent al soluţiilor apoase, corelaţia dintre concentraţiile ionilor de hidrogen şi a celor de hidroxil în soluţie se stabileşte prin intermediul echilibrului acestor ioni cu moleculele apei:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (2.7)$$

Dacă solvaţii sînt prezenţi în concentraţii atît de mici, încît activitatea apei este practic egală cu unitatea, constanta de echilibru pentru reacţia (2.7) poate fi formulată în modul următor:

$$K_{H_2O} = m_{H^+}\, m_{OH^-}\, f_{H^+}\, f_{OH^-} \qquad (2.8)$$

unde m este molalitatea, f — coeficientul de activitate, iar K_{H_2O} e produsul ionic al apei [1]. Disocierea apei pure este foarte slabă, iar coeficienţii de activitate din ecuaţia (2.8) sînt practic egali cu unitatea, afară de cazul în care în soluţie se găsesc alţi ioni. La 25°C, valoarea produsului ionic K_{H_2O} este $1{,}008 \cdot 10^{-14}$ şi deci:

$$m_{H^+} = m_{OH^-} = \sqrt{K_{H_2O}} = 1 \cdot 10^{-7}. \qquad (2.9)$$

Astfel, în apa pură, $m_{H^+} = m_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-7}$. Deoarece produsul ionic al apei este o constantă, concentraţia ionilor de hidrogen în soluţii apoase este invers proporţională cu concentraţia ionilor de hidroxil:

$$m_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{m_{OH^-}}. \qquad (2.10)$$

Prin mărirea concentraţiei unuia dintre aceşti ioni, concentraţia celuilalt ion scade în mod corespunzător şi poate deveni foarte mică, însă în nici un caz nu poate deveni egală cu zero.

În anul 1909, Sörensen [10] a introdus noţiunea de *p*H, care reprezintă cologaritmul zecimal al concentraţiei ionilor de hidrogen în soluţie:

$$pH = -\lg m_{H^+} \qquad (2.11)$$

Se poate scrie în general:

$$m_{H^+} = 10^{-pH} = \frac{1}{10^{pH}}, \qquad (2.12)$$

unde *p* din notaţia *p*H este iniţiala cuvintelor fr. *puissance*, engl. *power* (putere) şi a fost numită de Sörensen *exponentul ionului de hidrogen*.

---

[1]) Valorile lui K_{H_2O} între 0 şi 60°C sînt date în tabela 1 din Anexă.

Scanned with OKEN Scanner

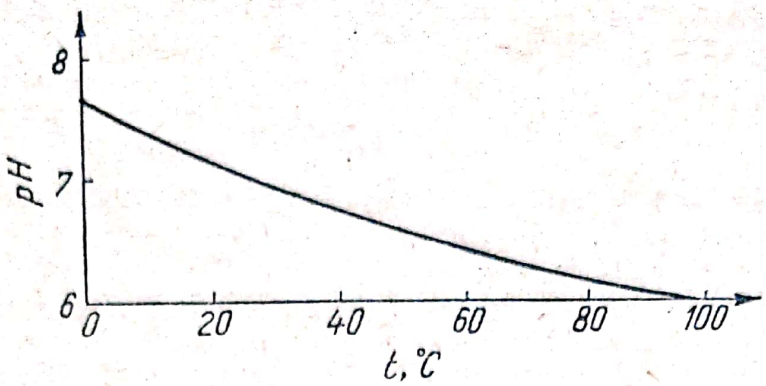


Fig. 2.1. Variaţia *p*H-ului apei pure în funcţie de temperatură.

*p*H-ul apei pure la 25°C este deci egal cu 7. În fig. 2.1 este reprezentată variaţia *p*H-ului apei pure în funcţie de temperatură [11].

C. *p*H-ul soluţiilor apoase

Pentru determinarea aciditătii soluţiilor apoase trebuie să se măsoare conţinutul în protoni hidrataţi, deci în ioni de hidroxoniu. Această măsurare se face azi, în general, prin metode electrometrice. În principiu, orice determinare electrometrică a *p*H-ului se bazează pe măsurarea variaţiei energiei libere ΔG a unui proces la care participă ionii de hidrogen. Lewis şi Randall [12] au arătat, însă, că în relaţiile termodinamice trebuie introduse nu concentraţiile componentelor care participă la proces, ci activităţile lor. Astfel, din tensiunea electromotoare a celulei

$$(Pt)H_2(g)\,|\text{soluţie X}\,||\,KCl\ (\text{soluţie saturată})\ |\ Hg_2Cl_2(s)\,|Hg(l) \qquad (2.13)$$

rezultă activităţi şi nu concentraţii:

$$\Delta G = -zE\mathfrak{F} = -RT\ln Ka_{H^+} = -RT\ \ln K\, m_{H^+} + f_{H^+} \qquad (2.14)$$

Factorul z reprezintă numărul de electroni deplasaţi în proces, $\mathfrak{F}$ — constanta lui Faraday, E — tensiunea electromotoare a celulei (2.13) şi K — o constantă. Coeficientul de activitate f_{H+} este o funcţie de tăria ionică (μ) a electrolitului.

Mărimea activităţii ionilor de hidrogen, corespunzătoare procesului electrochimic de măsurare, se poate defini prin relaţia:

$$-\lg a_{H^+} = -\lg m_{H^+}\, f_{H^+} = paH \qquad (2.15)$$

Această diferenţiere între *p*H şi *pa*H, în cazul măsurărilor electrometrice, a fost făcută mai tîrziu, de însuşi Sörensen [13].

Dar chiar în cazul în care celula electrochimică conţine numai un singur electrolit, t.e.m. a celulei depinde şi de activitatea anionului. Astfel, pentru celula electrochimică fără transport:

$$(Pt)H_2(g)\,|HCl|\,Hg_2Cl_2(s)\,|Hg(l) \qquad (2.16)$$

t.e.m. este dată de expresia:

$$E = E^0 + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{H^+}\, a_{Cl^-} \qquad (2.17)$$

Scanned with OKEN Scanner

Activitatea ionilor Cl^- nu poate fi stabilită separat. Cu o astfel de celulă se poate determina numai produsul $a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$, deci activitatea medie:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}} \qquad (2.18)$$

Metodele termodinamice permit, așadar, să se determine numai activitățile medii.

Valorile *pa*H, în care se reprezintă activitatea termodinamică, se mai notează cu *pt*H. Mărimea *pt*H nu are însă nici o importanță practică, deoarece, în general, nu este posibilă măsurarea acestei valori la electroliții cu compoziție necunoscută și chiar la cei cu compoziție cunoscută ea este foarte anevoioasă. În cazul în care se face abstracție de acest fapt rămîne problematic dacă activitatea medie reprezintă indicele de aciditate important în cercetările cinetice, biologice etc.

În general, $a_{H^+} \neq a_{A^-}$ (activitatea anionului) și $a_{\pm} \neq a_{H^+}$. De exemplu, activitatea medie a acidului clorhidric, într-o soluție conținînd HCl 0,1 m și NaCl 1 m, este $a_{\pm} = 0{,}805$ la 25°C. Activitatea ionilor individuali poate fi considerată, după Bjerrum [14] și Unmack [15], $a_{H^+} = 0{,}105$. Dacă *p*H-ul este măsurat în mod convențional cu celula (2.13) se obține pentru a_{H^+}, valoarea 0,950.

Afară de acestea, cu celule de tipul (2.13) nu se pot determina nici *pa*H-ul nici *pt*H-ul, deoarece aceste celule conțin întotdeauna joncțiuni lichid-lichid (j):

$$\text{electrod de măsurare} \mid \underset{(j)}{\text{soluție} \parallel} \text{electrod de referință} \qquad (2.19)$$

la care apar potențiale de difuziune e_j, care depind de concentrațiile ionice și de a_{H^+}. Tensiunea electromotoare a acestor celule, care se numesc celule (pile) cu transport, este dată corect de relația:

$$E = E^\circ + e_j(\mu, a_{H^+}) + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{H^+} \qquad (2.20)$$

În afara unor cazuri neinteresante din punct de vedere practic, e_j nu poate fi determinat și nici calculat. De aici rezultă că t.e.m. a acestor pile nu poate fi corelată univoc nici cu a_{H^+} nici cu $a_{\pm}$ și nici cu m_{H^+}.

Pentru a îndepărta aceste inconveniente s-a recurs la măsurarea electrometrică a *p*H-ului în mod comparativ, măsurîndu-se cu aceeași celulă o soluție tampon cu *p*H cunoscut (pH_{K_B}) și apoi soluția cu *p*H necunoscut (pH_{K_x}). În felul acesta, prin metoda de măsurare se definește o valoare *p*H convențională:

$$pH_{K_x} = pH_{K_B} + \frac{E_x - E_B}{2{,}3026\, RT/\mathfrak{F}} = pH_{K_B} + \frac{E_x - E_B}{F_N} \qquad (2.21)$$

unde E_x și E_B sînt t.e.m. ale pilelor de tip (2.13) pentru soluția de cercetat x și pentru soluția B cu *p*H cunoscut, iar $F_N = 2{,}3026\, RT/\mathfrak{F}$. În această metodă se folosește deci valoarea pH_K ca măsură de comparație pentru aciditate, față de o soluție cu o valoare pH_K cunoscută,

Scanned with OKEN Scanner

fără ca pH_K să fie însă identic cu pcH (pH în funcţie de concentraţie), paH sau ptH. Există însă posibilitatea ca, printr-o alegere adecvată a soluţiei tampon de referinţă, valoarea pH_K să se apropie foarte mult de una dintre mărimile pcH, paH sau ptH. Astfel, se pot utiliza soluţii tampon al căror pH este măsurat cu mare precizie şi se poate alege o diluţie atît de mare, încît $a_{\pm}=a_{H^+}$ ($\mu \leqslant 0{,}01$). În acest caz, valorile pH_K capătă o semnificaţie precisă.

În cazul unor precizări cum sînt cele de mai sus, valoarea pH_K poate fi identică cu paH, în limitele erorilor experimentale, numai dacă soluţia de măsurat şi soluţia tampon faţă de care se face comparaţia au aceeaşi tărie ionică μ şi valori ale activităţii ionilor de hidrogen foarte apropiate. În acest caz special se poate considera $pH_K = pa\text{H} \pm 0{,}01$, cu condiţia ca pH_{K_B} să fie egal cu paH_{K_B} cu o abatere de maximum $\pm 0{,}01$.

Într-un alt caz special se poate considera că valoarea pH_K reprezintă o măsură suficient de precisă pentru a_{H^+}, dacă, cu ajutorul aceleiaşi celule electrolitice, se compară soluţii cu o concentraţie ionică mare şi constantă. În acest caz, potenţialele de difuziune şi coeficienţii de activitate rămîn practic constanţi.

În practică se utilizează, însă, ca soluţie de comparaţie, soluţii tampon cu concentraţii ionice între 0,01 şi 0,05 m, la care pH-ul se poate măsura cu precizie prin metode convenţionale. La aceste soluţii, potenţialele de difuziune au valori semnificative, care introduc în măsurări o nesiguranţă de cel puţin $\pm 0{,}05$ unităţi de pH.

Din cele descrise mai sus rezultă necesitatea determinării cu o precizie cît mai mare a valorii pH a soluţiilor tampon utilizate pentru comparaţie şi, totodată, alegerea adecvată a soluţiei tampon pentru fiecare măsurare de pH.

R.G. Bates [16] a elaborat o metodă precisă de determinare a pH-ului soluţiilor tampon, în care se folosesc celule fără joncţiune lichid-lichid, de tipul:

$$(\text{Pt})\text{H}_2(g) \mid \text{soluţie tampon, KCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}(s) \qquad (2.22)$$

Pentru această celulă, la 25°C şi la o presiune a hidrogenului de 1 At, se poate scrie:

$$E = e^\circ - 0{,}05916 \lg m_{H^+} m_{Cl^-} f_{H^+} f_{Cl^-} \qquad (2.23)$$

unde E este t.e.m. a celulei (2.22), iar e° — potenţialul standard al electrodului de clorură de argint. Grupînd în relaţia (2.23) valorile cunoscute e° şi m_{Cl^-} se calculează o nouă mărime, pwH:

$$pw\text{H} = \frac{E - e^\circ}{0{,}05916} + \lg m_{Cl^-} = -\lg m_{H^+} f_{H^+} f_{Cl^-} \qquad (2.24)$$

Se poate observa că:

$$pa\text{H} = pw\text{H} + \lg f_{Cl^-} \qquad (2.25)$$

Se determină valorile pwH pentru diferite conţinuturi în KCl şi apoi, prin extrapolare, pentru concentraţia clorurii de potasiu egală cu zero se determină valoarea paH a soluţiei tampon în lipsa clorurii de potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

O problemă delicată rămîne determinarea coeficientului de activitate individual al ionului de clor. Pentru aceasta se foloseşte ecuaţia Debye-Hückel, ţinînd seamă, însă, că, în cazul în care tăria ionică rămîne inferioară valorii 0,1, determinarea coeficientului ionului de clor f_{Cl^-} se face cu o imprecizie care aduce o nesiguranţă a rezultatelor finale de circa 0,02 unităţi de pH. Imprecizia devine cu mult mai mare la medii neapoase sau parţial apoase (v. capitolele următoare).

Recent s-a indicat o nouă cale foarte precisă de determinare a paH-ului soluţiilor tampon [17, 18], în care nu mai este necesară calcularea coeficientului de activitate al ionului clor şi se recurge la o determinare experimentală a acestui coeficient (v. Cap. 3).

Deoarece valoarea pH_K, măsurată prin metoda electrometrică de comparaţie, nu reprezintă o măsură fizic univocă pentru activitatea ionilor de hidrogen, este deosebit de interesant să se facă o comparaţie între această mărime şi alte mărimi similare obţinute prin alte metode de măsurare.

O metodă, cu totul, diferită, de măsurare a acidităţii soluţiilor apoase, se bazează pe metodele colorimetrice sau spectrofotometrice. Astfel, dacă o bază indicatoare B (în sensul teoriei lui Brönsted-Lowry) este în echilibru cu ionii de hidrogen după ecuaţia:

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O \qquad (2.26)$$

constanta de echilibru a reacţiei este:

$$K_{BH^+} = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+} \cdot a_{H_2O}} = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} \qquad (2.27)$$

Sub această formă, mărimea K_{BH^+} reprezintă constanta de disociere a acidului indicator. În soluţii apoase diluate, activitatea a_{H_2O} este considerată practic egală cu activitatea apei pure, deci egală cu unitatea [se înţelege, desigur, că în ecuaţia (2.26) protonul este hidratat].

Din relaţia (2.27) se poate deduce expresia lui paH:

$$paH = pK_{BH^+} + \lg \frac{a_B}{a_{BH^+}} \qquad (2.28)$$

în care $pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+}$.

Această relaţie permite calcularea lui paH, dacă este cunoscut cu precizie K_{BH^+} şi dacă se poate determina experimental raportul $\frac{a_B}{a_{BH^+}}$. Metodele colorimetrice şi spectrofotometrice nu permit măsurarea activităţilor ionilor, ci numai a concentraţiilor acestora; deci se obţine raportul $\frac{c_B}{c_{BH^+}}$. Prin urmare, pe această cale nu poate fi determinată valoarea paH.

Hammett [19] a propus, totuşi, ca măsură a acidităţii (H_0), funcţia care-i poartă numele:

$$H_0 = pK_{BH^+} + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}} \qquad (2.29)$$

Scanned with OKEN Scanner

care poate fi identică cu paH în cazul în care $\frac{f_B}{f_{BH^+}}=1$. În practică, acest caz nu se întîlneşte, însă, deoarece în timp ce coeficientul de activitate al bazei, neutre din punct de vedere electric, este aproape întotdeauna foarte apropiat de unitate, coeficientul de activitate al bazei care conţine un proton (ionul acid BH^+) va fi mai mic decît unitatea, chiar la concentraţii ionice mici.

În cazul folosirii unui indicator în care acidul este o moleculă neutră:

$$BH+H_2O \rightleftarrows B^- + H^+ \qquad (2.30)$$

funcţia lui Hammett devine:

$$H_-=pK_{BH^+}+\lg\frac{c_{B^-}}{c_{BH}}. \qquad (2.31)$$

Se poate vedea că nici în acest caz nu se pot obţine rezultate satisfăcătoare, deoarece şi aici $H_-\neq pa$H din acelaşi considerent.

În fig. 2.2 se compară, pentru o serie de acizi tari şi semitari, funcţia lui Hammett după valorile determinate de Paul şi Long [20] (linii continue) şi după valorile pH_K determinate de Schwabe [21] (linii întrerupte).

Dependenţa diferită a mărimilor pH_K şi H_0 de concentraţia acidului se explică prin faptul că, o dată cu mărirea concentraţiei acidului, la determinarea pH_K se măresc considerabil potenţialele de difuziune şi, totodată, raportul $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ diferă tot mai mult de unitate.

Metodele electrometrice şi cele optice analizate pînă acum, avînd ca rezultat determinarea valorilor pH_K şi H_0, se bazează pe legile termodinamicii, deşi nu absolut exact.

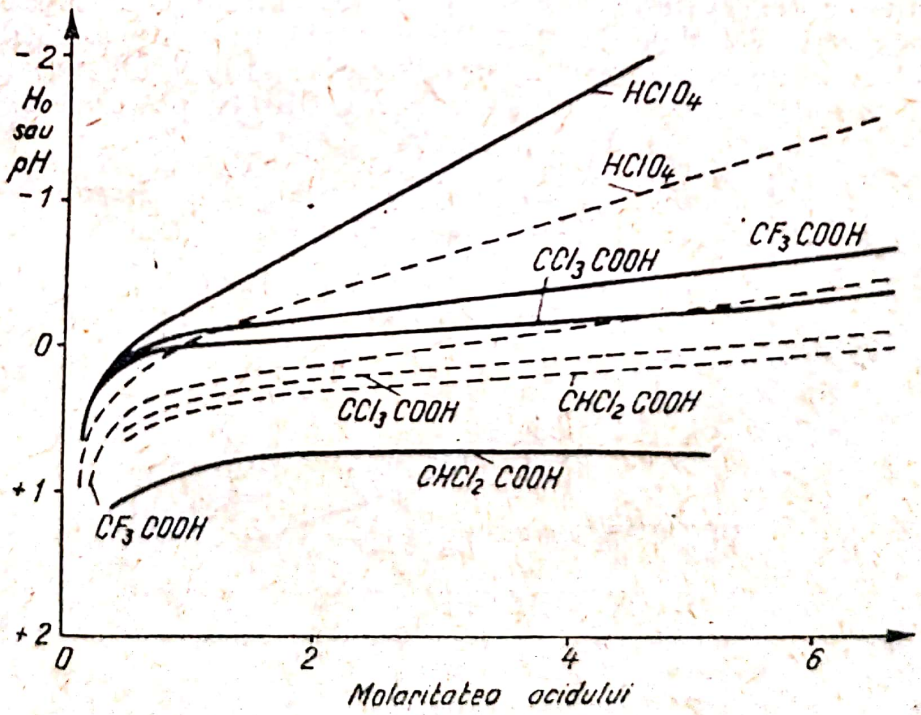


Fig. 2.2. Funcţia lui Hammett şi valorile pH_K în funcţie de molaritatea unor acizi în soluţie apoasă.

Scanned with OKEN Scanner

Există și o metodă cinetică pentru măsurarea aciditățiii, bazată pe determinarea constantei de viteză a unei reacții catalizate de un acid. Între constanta de viteză k și aciditatea mediului (pH_{cin}) există o proporționalitate directă:

$$k = k_0 c_{H^+} \tag{2.32}$$

sau

$$k = k_0 a_{H^+}$$

de unde:

$$-\lg k = \text{const.} + pH_{cin} \tag{2.33}$$

în care k_0 este constanta de viteză a reacției considerate la c_{H^+}, respectiv a_{H^+} egale cu unitatea. Nu se poate stabili nemijlocit dacă constanta de viteză este proporțională cu c_{H^+} sau a_{H^+}. Examinînd variația constantelor de viteză, de exemplu la reacția de scindare a esterului diazoacetic, în soluție apoasă diluată de acid percloric, la un conținut crescînd de sare neutră, trebuie ca constanta de viteză să nu varieze, deoarece c_{H^+} rămîne constant. În schimb, activitatea ionilor de hidrogen scade cu creșterea conținutului în sare neutră, datorită interacțiunii reciproce dintre ioni, pe cînd constanta de viteză crește considerabil.

În fig. 2.3 sînt reprezentate [21] rezultatele unor măsurări foarte precise asupra constantelor de viteză ale reacției de descompunere a esterului diazoacetic în $HClO_4$ 0,001 M (molar) în funcție de conținutul în perclorat de potasiu (în mol/l). Pe cînd valoarea pH_K măsurată electrometric și valoarea ptH calculată pe baza unor valori $f_\pm$ din literatura de specialitate variază în mică măsură, logaritmul constantei de viteză se micșorează mult, ceea ce face ca și valoarea pH_{cin} să se micșoreze.

Din aceste rezultate, cum și din altele, similare, s-a ajuns la concluzia că prin metodele electrometrice de măsurare a aciditățiii nu se pot obține informații sigure privind curba vitezei unei reacții și, invers, metodele cinetice de măsurare a aciditățiii pot duce la rezul-

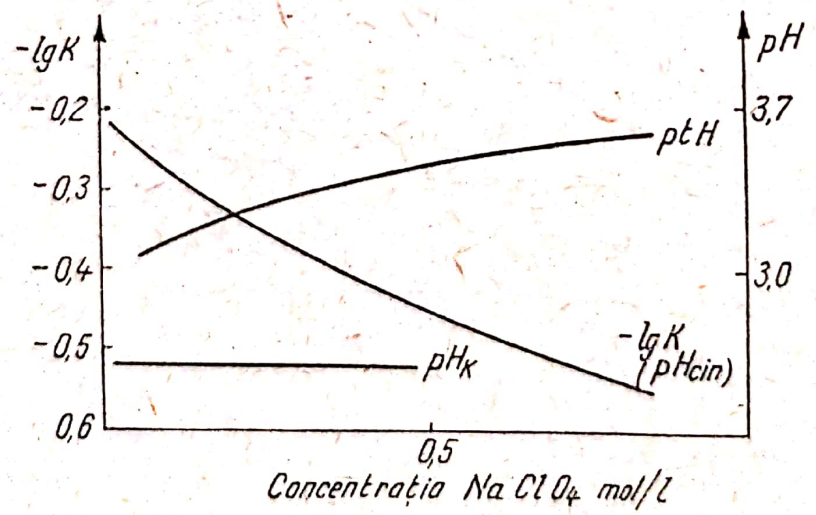


Fig. 2.3. Valorile pH_{cin}, ptH și pH_K ale soluției de acid percloric în funcție de molaritatea percloratului de potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

tate cu totul diferite de cele obținute potențiometric. În măsurările cinetice trebuie să se țină seamă de influențele individuale ale electrolitului și ale tipului de reacție asupra energiei și entropiei de activare, deci asupra constantei de viteză, deoarece pentru reacții diferite, în condiții identice din toate punctele de vedere, se găsesc valori diferite pentru $a_{H^+}=\frac{k}{k_0}$. În același timp, chiar în cazul unor reacții identice, dacă se variază compoziția electrolitului se obțin funcții de tipul $K=f(c_{acid})$, din cauza formării diferiților complecși activați care pot influența energia de activare.

Pe de altă parte, dacă se compară funcția lui Hammett cu $-\lg k$ nu se obține o proporționalitate între aceste două mărimi, din aceleași cauze arătate anterior. La reacții diferite apar funcții $H_0=f(-\lg k)$ diferite. Numeroasele cercetări efectuate în această direcție au fost sintetizate de către Long și Paul [20].

Din cele prezentate pînă aici rezultă că mărimea cea mai apropiată de noțiunea de aciditate rămîne *p*aH determinat prin metodele potențiometrice. Cu toate acestea, toate metodele potențiometrice, fie cele în care se folosesc celule cu joncțiune lichid-lichid, fie cele în care se utilizează celule fără joncțiune lichid-lichid, prezintă o serie de neajunsuri legate de dificultățile ivite la determinarea potențialelor de difuziune la joncțiunea lichid-lichid și a coeficienților individuali de activitate. Din aceste cauze nu se poate încă vorbi de o scară de *p*H care să aibă o semnificație fizică precisă. Imposibilitatea de a determina experimental o valoare *p*H cu o definiție fundamentală exactă, precum și de a defini în mod simplu și sigur cantitatea măsurată cu un *p*H-metru, necesită un compromis. Alegerea unui etalon este necesară în acest sens, pentru a obține o scară numerică de *p*H reproductibilă, care nu poate avea însă decît o semnificație semicantitativă.

Definiția formală:

$$pH_S=-\lg a_{H^+}=-\lg m_{H^+} f_{H^+} \qquad (2.34)$$

constituie o bază unică, simplă pentru o scară de *p*H. În această relație, pH_S este valoarea *p*H-ului soluției tampon adoptate drept standard, măsurată printr-o metodă convențională.

Pentru a putea utiliza definiția dată prin relația (2.34) este necesar însă să se stabilească o semnificație precisă a termenului f_{H^+}.

Deși activitatea ionică individuală și coeficientul de activitate individual nu sînt definite univoc și riguros prin legile termodinamicii, este posibil să se stabilească o scară convențională de coeficienți de activitate pentru ionii individuali, cu alte cuvinte să se aleagă arbitrar o serie de coeficienți de activitate convenabili din toate punctele de vedere.

Valoarea *p*H-ului obținută, raportată la scara convențională de activități și față de soluția tampon standard, se apropie ca dimensiuni de scara etalon, în soluții diluate. În aceste condiții, care pot fi considerate drept ideale, *p*H-ul măsurat are o semnificație definită în ce privește echilibrele chimice. Totuși, deoarece potențialul rezidual la joncțiunea lichid-lichid are numai rareori valoarea zero în măsurările practice, *p*H-ul măsurat nu coincide aproape niciodată exact cu scara convențională de activități.

Scanned with OKEN Scanner

În capitolul următor se vor analiza îndeaproape posibilităţile actuale de cunoaştere cît mai exactă atît a coeficienţilor individuali de activitate cît şi a potenţialelor de difuziune la joncţiunile lichid-lichid.

Bibliografie

1. Bruehlmann R., Verhoek F., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1401 (1948).
2. Аблов А., Назарова Л., Ж.Н.Х. **4**, 2480 (1959).
3. Armeanu V., Luca C., Z. phys. Chem., **214**, 81 (1960).
4. Armeanu V., Luca C., Z. phys. Chem., **217**, 389 (1961).
5. Armeanu V., Luca C., Z. phys, Chem., **218**, 149 (1961).
6. Franklin E. C., J. Am. Chem. Soc., **46**, 2137 (1924).
7. Jander G., Mesech H., Z. phys. Chem., **A 183**, 255 (1939).
8. Уссанович Ж., Ж.О.Х., **9**, 182 (1939).
9. Ebert L., Konopik N., Österr. Chemiker Z., **50**, 184 (1949).
10. Sörensen S. P. L., C. R. Lab. Carlsberg, **8**, 1 (1909).
11. Blok N. N., Chimie analitică calitativă, trad. din l. rusă, Bucureşti, Editura Tehnică, 1955.
12. Lewis-Randall, Termodynamik, Wien, 1921.
13. Sörensen S. P. L., Linderstrom K., C.R.Lab. Carlsberg, **15**, 40 (1924).
14. Bjerrum N., Z. phys. Chem., **A 104**, 406 (1923).
15. Unmack A., Z. phys. Chem., **A 129**, 349 (1927); **131**, 371 (1928); **133**, 45 (1928)
16. Bates R. G., Electrometric *p*H determinations, John Wiley Sons, Inc., New York, 1954, pp. 132, 152; J. Research Natl. Bur. Standards, **39**, 411 (1947).
17. Valensi M. G., Bul. Soc. française des Electriciens, **103**, 1 (1959).
18. Maronny G., Electrochim. Acta, **2**, 326 (1960).
19. Hammett L. P., Chem. Rev. **13**, 61 (1935).
20. Paul M. A., Long F. A., Chem. Rev., **57**, 1 (1957).
21. Schwabe K., Chimia, **13**, 12, 385 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

3 Potenţialele de difuziune la joncţiunea lichid-lichid. Activitatea ionilor individuali

A. Potenţialele de difuziune şi activitatea ionilor individuali

În capitolul precedent s-au arătat dificultăţile întîmpinate la atribuirea unei semnificaţii fizice precise valorilor pH măsurate prin diferite metode. Din cele prezentate au reieşit greutăţile ivite la stabilirea unei scări unice de pH, din cauza dificultăţilor legate de determinarea sau calcularea potenţialelor de difuziune la joncţiunile lichid-lichid şi a coeficienţilor individuali de activitate ai ionilor.

Se pune întrebarea dacă există, totuşi, o posibilitate de a determina cu precizie $-\lg a_{H^+}$, dînd astfel noţiunii de pH o semnificaţie fizică reală. Dificultăţile fundamentale care apar în calea unei astfel de determinări pot fi puse în evidenţă dacă se consideră o celulă oarecare cu un electrod de hidrogen şi o joncţiune lichid-lichid:

$$(\mathrm{Pt})\mathrm{H_2}(g) \,|\, \text{soluţie X} \,\|\, \begin{matrix}\mathrm{KCl}\ (\text{soluţie}\\ \text{saturată})\end{matrix} \,|\, \mathrm{Hg_2Cl_2}(s) \,|\, \mathrm{Hg}(l) \qquad (3.1)$$

Reacţia care are loc în celulă se poate scrie în modul următor:

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}(g)+\frac{1}{2}\,\mathrm{Hg_2Cl_2}(s)=\mathrm{Hg}(l)+\mathrm{Cl^-}(\text{în KCl sat})+\mathrm{H^+} \qquad (3.2)$$

Activitatea ionilor de hidrogen în soluţia X este dată de relaţia:

$$p_a\mathrm{H}=\frac{(E-E^{\circ\prime}-e_j)\,\mathfrak{F}}{2{,}3026\,RT}, \qquad (3.3)$$

în care E reprezintă t.e.m. a celulei (3.1); $E^{\circ\prime}$ este tensiunea electromotoare a celulei pentru activitatea ionilor de hidrogen egală cu unitatea şi pentru activitatea ionului de $\mathrm{Cl^-}$ corespunzătoare soluţiei saturate de KCl, iar e_j — potenţialul de difuziune la joncţiunea lichid-lichid.

Deoarece $E^{\circ\prime}$ şi e_j nu pot fi determinate experimental, valoarea p_aH în relaţia (3.3) nu are o definiţie fizică precisă.

Scanned with OKEN Scanner

Potențialul de difuziune la joncțiunea lichid-lichid este o funcție foarte complicată de activitatea și de numerele de transport (n_i) ale mai multor specii ionice, în straturile de tranziție:

$$e_j = -\frac{2{,}3026\,RT}{\mathfrak{F}} \int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}} \sum \frac{n_i}{z_i}\, \mathrm{d} \lg f_i m_i, \qquad (3.4)$$

în care z_i este sarcina ionului, f_i și m_i — coeficientul de activitate, respectiv molalitatea, iar I și II se referă la cele două soluții limită între care se formează joncțiunea. Potențialul e_j nu poate fi deci calculat, dacă nu se cunoaște și activitatea ionilor de hidrogen care constituie, de fapt, tocmai obiectul problemei. Este vorba, în acest caz, de un impas din care se poate ieși numai părăsind domeniul legilor exacte ale termodinamicii.

Prin integrarea ecuației (3.4) se poate obține valoarea lui e_j numai dacă se cunoaște distribuția concentrațiilor ionice în straturile de tranziție I și II, iar valorile coeficienților de activitate f_i să fie determinate cu ajutorul unei ipoteze în afara termodinamicii. Este posibilă și ipoteza în care se consideră soluțiile ideale și deci $f_i = 1$.

Ecuația (3.4) poate fi scrisă și sub forma a doi termeni:

$$e_j = -\frac{2{,}3026\,RT}{\mathfrak{F}} \int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}} \sum \frac{n_i}{z_i}\, \mathrm{d} \lg m_i - \frac{2{,}3026\,RT}{\mathfrak{F}} \int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}} \sum \frac{n_i}{z_i} \mathrm{d} \lg f_i, \qquad (3.5)$$

dintre care primul poate fi considerat partea ideală a ecuației, iar al doilea, partea neideală.

Cu alte notații, ecuația ia forma:

$$e_j = e_{j_m} + e_{j_f}. \qquad (3.6)$$

Dacă este cunoscută structura fizică a interfețelor lichid-lichid este posibil, de exemplu în cazul unor interfețe cu structură simplă, să se realizeze o stare de difuziune constantă, caracterizată printr-o distribuție bine definită a ionilor în straturile de tranziție. În acest caz, termenul e_{j_m} poate fi determinat cu precizie. De asemenea, termenul ideal e_{j_m} poate fi determinat și în cazul unei joncțiuni de tipul unui amestec continuu, utilizînd ecuația Henderson-Airola [1—3], sau, în cazul joncțiunilor de tipul *difuziune constrînsă*, ecuația Planck-Sillén [4,5]. În nici unul din aceste cazuri nu este însă posibilă o determinare precisă a potențialului de difuziune la joncțiunea lichid-lichid care să includă și termenul neideal e_{j_f}. Cele două tipuri de difuziune menționate, la care este posibilă integrarea termenului ideal al ecuației (3.5), nu sînt tipurile de difuziune cele mai importante din punct de vedere practic. În cazul unui al treilea tip, *joncțiunea cu difuziune liberă*, care este cel mai frecvent întîlnit în practică, ecuația (3.5) nu poate fi adusă la o formă simplă care să poată fi rezolvată.

Problema legăturii care există între potențialele de difuziune și coeficienții de activitate ai ionilor individuali a fost cercetată de Guggenheim [6,7] studiind celula:

$$(\mathrm{Pt})\mathrm{H_2}|\text{soluție 1}||\text{punte electrolitică}||\text{soluție 2}|\mathrm{H_2}(\mathrm{Pt}) \qquad (3.7)$$

Scanned with OKEN Scanner

a cărei t.e.m. (E) poate fi scrisă ca suma diferenţelor de potenţial ale electrozilor (E_{el}) şi joncţiunilor lichid-lichid (e_j), adică:

$$E = E_{el} + e_j. \tag{3.8}$$

Diferenţa de potenţial a electrozilor poate fi descompusă într-o sumă de doi termeni reprezentînd partea ideală şi partea neideală a acestei mărimi:

$$E_{el} = E_{e_m} + E_{e_f}. \tag{3.9}$$

Ţinînd seamă de relaţiile (3.6), (3.8) şi (3.9), se obţine:

$$E = E_{e_m} + e_{j_m} + (E_{e_f} + e_{j_f}). \tag{3.10}$$

În această relaţie, primii doi termeni din partea a doua pot fi obţinuţi prin calcul, însă pentru determinarea lui E este necesar să se cunoască şi partea neideală a ecuaţiei $(E_{e_f} + e_{j_f})$. Adeseori, această parte neputînd fi determinată, a fost în mod incorect neglijată în diferite lucrări. Alţi cercetători [8,9] au arătat, însă, că această sumă poate fi transformată într-o expresie care conţine coeficienţii medii de activitate. Astfel, pentru celula:

$$\mathrm{Ag|AgCl|HCl}(m_1)\,||\,\mathrm{KCl}(m_2)|\,\mathrm{AgCl|Ag} \tag{3.11}$$

t.e.m. poate fi exprimată, ţinînd seamă de relaţiile (3.4) şi (3.8) în modul următor:

$$E = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \left((\lg a_1 - \lg a_2 - \int_1^2 n_{H^+} \mathrm{d} \lg a_{H^+} - \right. \tag{3.12}$$

$$\left. - \int_1^2 n_{K^+}\ \mathrm{d}\ \lg a_{K^+} + \int_1^2 n_{Cl^-}\ \mathrm{d}\ \lg\ a_{Cl^-} \right).$$

Considerînd $n_{Cl^-} = 1 - n_{H^+} - n_{K^+}$ şi ţinînd seamă că $a_{H^+} a_{Cl^-} = m_1^2 f_{HCl}^2$, iar $a_{K^+}\ a_{Cl^-} = m_2^2 f_{KCl}^2$, se obţine ecuaţia [8,9]:

$$E = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \int_1^2 \frac{n_{H^+}}{m_1^2\ f_{HCl}^2} \mathrm{d}(m_1^2 f_{HCl}^2) +$$

$$+ \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \int_1^2 \frac{n_{K^+}}{m_2^2\ f_{KCl}^2} \mathrm{d}(m_2^2 f_{KCl}^2). \tag{3.13}$$

Prin integrare grafică se obţine o concordanţă bună între valorile lui E calculate şi cele măsurate.

Din cele arătate rezultă o interdependenţă între potenţialele de difuziune la joncţiunile lichid-lichid şi coeficienţii de activitate ai ionilor individuali. Este greu să se acorde o semnificaţie independentă acestor două mărimi.

Problema unei scări convenabile de coeficienţi de activitate ai ionilor individuali poate fi rezolvată pe două căi: a) prin eliminarea

Scanned with OKEN Scanner

potenţialelor de difuziune la joncţiunile lichid-lichid sau prin determinarea acestora; b) prin stabilirea corelaţiei existente între coeficienţii medii de activitate măsurabili experimental şi coeficienţii de activitate ai ionilor individuali.

B. Determinarea potenţialelor de difuziune la joncţiunea lichid-lichid şi a coeficienţilor individuali de activitate a ionilor

Tensiunea electromotoare a unei celule de forma:

$$(Pt)H_2|\text{soluţie 1}||\text{punte electrolitică}||\text{soluţie 2}|H_2(Pt) \qquad (3.7)$$

este dată de relaţia:

$$E = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg \frac{(f_{H^+} m_{H^+})_2}{(f_{H^+} m_{H^+})_1} + e_j. \qquad (3.14)$$

Cu ajutorul acestei relaţii se poate determina potenţialul de difuziune la joncţiunea lichid-lichid (e_j) prin măsurarea t.e.m. (E) şi prin determinarea coeficientului de activitate (f_{H^+}) la cele două concentraţii 1 şi 2. Pentru calcularea acestor coeficienţi de activitate sînt utilizate frecvent două ipoteze.

a. *Ipoteza lui MacInnes*. În această ipoteză se presupune egalitatea coeficienţilor de activitate ai ionilor clorurii de potasiu în soluţii apoase de clorură de potasiu sau în amestecuri în care se menţine aceeaşi tărie ionică. Se consideră, astfel, că coeficientul de activitate al ionului de Cl^- are aceeaşi valoare în soluţia de acid clorhidric 0,1 m sau în amestecul de HCl (0,01 m) şi KCl (0,09 m) şi este egal cu coeficientul mediu de activitate al clorurii de potasiu (0,1 m). Calculînd coeficientul de activitate al ionului de clor cu ajutorul ipotezei lui MacInnes se poate calcula valoarea coeficientului de activitate al ionului de hidrogen din relaţia:

$$f_{HCl} = (f_{H^+} f_{Cl^-})^{1/2} \qquad (3.15)$$

în care f_{HCl} este coeficientul mediu de activitate al acidului clorhidric, care poate fi determinat experimental.

b. *Ipoteza lui Guggenheim*. În acest caz se consideră că coeficienţii de activitate ai ionilor unui electrolit binar au valori egale: $f_{M^+} = f_{X^-} = f_{MeX}$.

Aceste două ipoteze permit calcularea diferenţei de potenţial la joncţiunea lichid-lichid dacă, bineînţeles, sînt cunoscuţi coeficienţii medii de activitate ai electroliţilor aflaţi în soluţie şi numerele de transport ale ionilor în straturile de tranziţie. Este necesar, deci, să fie cunoscută şi structura joncţiunii, aşa cum s-a arătat anterior. Totuşi, nu totdeauna aceste considerente sînt cunoscute cu precizie, iar uneori calculul este destul de complicat.

În tabela 3.1 sînt date potenţialele de difuziune aproximative la joncţiunile lichid-lichid pentru cîteva soluţii.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3.1. Potenţialele de difuziune la joncţiunile lichid-lichid ale cîtorva soluţii după Milazzo [10]

Joncţiunea lichid-lichid		e_j, mV
HCl 1 n	||KCl 3,5 n	16,6
HCl 0,1 n	||KCl 3,5 n	13,1
HCl 0,01 n	||KCl 3,5 n	1,4
NaOH 1 n	||KCl 3,5 n	−10,5
NaOH 0,1 n	||KCl 3,5 n	− 2,1
KCl 1 n	||KCl 3,5 n	+ 0,2
KCl 0,1 n	||KCl 3,5 n	0,6
KCl 0,01 n	||KCl 3,5 n	1,0
KCl 0,01 n	||KCl 0,1 n	0,4
NaCl 0,1 n	||KCl 0,1 n	− 6,4
HCl 1 n	||KCl 0,1 n	56,2
HCl 0,1 n	||KCl 0,1 n	26,8
HCl 0,01 n	||KCl 0,1 n	9,3

Calculînd valoarea e_j pentru joncţiunea HCl(0,1 m)||KCl(sat.) cu ajutorul ipotezei lui MacInnes, se obţine valoarea 2,8 mV, iar cu ipoteza lui Guggenheim, valoarea 2,0 mV [11]. Pentru alte joncţiuni se obţin, de asemenea, diferenţe între valorile e_j calculate cu ajutorul celor două ipoteze. Este necesar, deci, să se stabilească ipoteza pe baza căreia să se standardizeze măsurările.

Ar fi util, desigur, să se găsească o modalitate simplă, care să permită înlăturarea potenţialelor care apar la joncţiunile lichid-lichid. Această cale ar simplifica mult posibilităţile de standardizare, cu toate că, şi în acest caz, activităţile ionilor individuali ar continua să reprezinte funcţii complexe de activităţile celorlalţi ioni prezenţi în soluţie şi de numerele de transport ale acestora, cum şi de cele ale ionilor aflaţi în puntea electrolitică (salină).

Prin alegerea adecvată a punţii electrolitice se pot reduce foarte mult potenţialele de difuziune, însă o eliminare completă nu este posibilă. În Cap. 5 vor fi redate aspectele experimentale ale acestor punţi.

În cazul unor lucrări experimentale cu scop de cercetare este indicată eliminarea potenţialelor de difuziune prin extrapolarea rezultatelor, aşa cum se va arăta mai departe. Metoda extrapolării nu este însă indicată la măsurările curente de pH din cauza volumului mare de determinări pe care le necesită.

Compararea directă a potenţialelor electrozilor de Ag|AgCl şi Ag|AgBr cu ajutorul celulei:

$$\mathrm{Ag}\,\Big|\,\mathrm{AgBr}\,\Big|\,\begin{matrix}\mathrm{KBr}(xm)\\ \mathrm{KNO_3}(1-x)m\end{matrix}\,\Big\|\,\begin{matrix}\mathrm{KCl}(xm)\\ \mathrm{KNO_3}(1-x)m\end{matrix}\,\Big|\,\mathrm{AgCl}\,\Big|\,\mathrm{Ag} \qquad (3.16)$$

ilustrează metoda de eliminare a potenţialului de difuziune la joncţiunea lichid-lichid prin extrapolare [12, 13]. Pentru o anumită

Scanned with OKEN Scanner

valoare m se efectuează determinări ale t.e.m. pentru diferite mărimi date lui x. O primă extrapolare la $x=0$ dă valoarea $E^{\circ\prime}$, adică potențialul standard aparent al celulei la $c=0$, la care e_j devine de asemenea zero. A doua serie de determinări, pentru diferite valori date lui m, permite extrapolarea liniară a lui $E^{\circ\prime}$ la $m=0$, la care $\frac{f_{Cl^-}}{f_{Br^-}}$ devine egal cu unitatea, iar valoarea lui $E^{\circ\prime}$ devine egală cu E°, adică tocmai cu diferența potențialelor standard ale celor doi electrozi, care sînt cunoscute cu precizie.

Aceste extrapolări sînt posibile și în cazul celulelor utilizate în determinările de pH și o astfel de extrapolare va fi indicată în cele ce urmează la determinarea pH-ului după metoda Maronny. Din motivele arătate mai sus, aceste metode nu prezintă mare interes în determinările curente de pH.

Se impune, deci, ca în cadrul măsurărilor curente de pH, să se adopte una dintre convențiile propuse de MacInnes sau de Guggenheim, ori alte convenții „extratermodinamice", pentru fixarea unei scări convenționale de coeficienți de activitate și de potențiale ale joncțiunilor lichid-lichid necesare unei scări convenționale de pH.

Ipoteza lui Guggenheim este fundamentată de teoria Debye-Hückel, în cazul soluțiilor foarte diluate. Alte cercetări extind ipoteza lui Guggenheim la soluții cu o concentrație moderată [14, 15].

Ipoteza lui MacInnes pare, totuși, să fie adoptată mai des, iar studiile recente ale lui Valensi au fundamentat pe deplin, din punct de vedere teoretic, această ipoteză, prin teoria potențialului chimic compensat și a activității ionice compensate [16]. Ipoteza lui MacInnes, fundamentată de Valensi, a fost adoptată de Maronny [17] ca bază a unei scări unice de pH în soluții apoase, și de Popa, Luca și Enea [18], ca bază a unei scări de pH în soluții neapoase.

O metodă relativ simplă de determinare a coeficienților de activitate ai ionilor folosește teoria Debye-Hückel [19]. Această teorie, privitoare la activitatea electroliților în soluție, care ține seamă nu numai de mărimea sarcinilor electrice și de dimensiunile ionilor, ci și de variația constantei dielectrice cu modificarea concentrației electrolitului, ajunge la o ecuație aplicabilă chiar în cazul soluțiilor cu concentrație medie (v. Cap. 5).

Ecuația Debye-Hückel, în forma generală, are următorul aspect:

$$-\lg f_i = \frac{Az_i^2\sqrt{\mu}}{1+Ba_i^{\circ}\sqrt{\mu}} - \beta_i\mu, \qquad (3.17)$$

unde z_i este valența ionului i; coeficienții A și B (v. tabela 2 din Anexă) sînt funcție de temperatura T și de constanta dielectrică D a dizolvantului, avînd următoarele valori:

$$A=\frac{249,4}{D^{3/2}}\,(298,1/T)^{3/2} \text{ și } B=\frac{2,06}{D^{1/2}}\,(298,1/T)^{1/2} \qquad (3.18)$$

Parametrul a_i° are dimensiunile unei lungimi, care corespunde distanței minime dintre ioni, și este numit adesea *parametrul dimensional al ionului*. Coeficientul β_i nu este realmente o constantă, ci o funcție destul de complicată a concentrației, ale cărei variații rămîn,

Scanned with OKEN Scanner

însă, foarte mici. De exemplu, pentru soluţii cu o concentraţie mai mică decît 1 m, variaţia coeficienţilor de activitate datorită coeficientului β_i este totdeauna mai mică decît 1%. Coeficientul β_i este numit adesori *parametru de salifiere*, deoarece termenul liniar din ecuaţia (3.17) reprezintă variaţia constantei dielectrice cu concentraţia ionilor, agregarea moleculelor de dizolvant în jurul ionilor şi alte efecte similare. Kielland [20] a determinat valoarea lui a_i° din ecuaţia (3.17) pentru 130 de ioni, pornind de la datele referitoare la mobilităţile ionilor, razele, deformabilitatea şi de la indicii de hidratare ai acestora. Prin litera μ a fost notată tăria ionică, care poate fi exprimată, după Lewis şi Randall, prin relaţia:

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma m_i z_i^2 . \qquad (3.19)$$

În cazul utilizării unei celule fără joncţiune lichid-lichid de tipul:

$$(Pt)H_2|\text{soluţie X, } Cl^-|AgCl|Ag \qquad (3.20)$$

potenţialul standard e° al electrodului de clorură de argint fiind cunoscut, mărimea pwH poate fi determinată fără nici o dificultate:

$$pw\text{H} = -\lg(f_{H^+} f_{Cl^-} m_{H^+}) = \frac{(E - e^\circ)\mathfrak{F}}{2{,}3026\ RT} + \lg m_{Cl^-} \qquad (3.21)$$

de la care se poate trece la pH, determinînd coeficientul de activitate individual al ionului de clor:

$$p\text{H} = -\lg a_{H^+} = pw\text{H} + \lg f_{Cl^-} . \qquad (3.22)$$

Această metodă este mult mai sigură decît aceea în care se utilizează celule cu joncţiune lichid-lichid la care, pe lîngă coeficienţii de activitate individuali ai ionilor, trebuie determinate şi potenţialele de difuziune.

În cazul utilizării unei celule fără joncţiune lichid-lichid, problema se reduce deci la calcularea coeficientului de activitate al ionului de Cl^- şi acest lucru se face în mod curent prin utilizarea ecuaţiei Debye-Hückel în alternativa uneia dintre cele două ipoteze amintite: MacInnes sau Guggenheim. O altă dificultate constă în

Tabela 3.2. Valorile parametrului dimensional a_i° al ionului Cl^- calculat din coeficienţii medii de activitate

Coeficientul mediu de activitate	Tăria ionică	a_i°
f_{HCl}	0,05	5,5
	0,1	6,0
	0,2	6,4
f_{KCl}	0,05	4,0
	0;1	4,0
	0,2	4,0
f_{NaCl}	0,05	4,6
	0,1	4,6
	0,2	4,6

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3.3. Valorile *p*H-ului în soluții de HCl și HCl—KCl (25°C) calculate cu ecuația Debye-Hückel și în ipotezele Guggenheim și MacInnes

Modul de calcul \ Soluția	HCl 0,01 n	HCl 0,1 n	HCl 0,01 n KCl 0,09 n
Ecuația Debye-Hückel			
$a_i^\circ = 4$ Å	2,043	1,084	2,094
$a_i^\circ = 6$ Å	2,046	1,099	2,109
Guggenheim —	2,043	1,099	2,104
MacInnes —	2,043	1,085	2,095

cunoașterea precisă a parametrului dimensional al ionilor a_i°. Nu este cunoscută încă o modalitate sigură pentru alegerea valorii a_i°, în scopul calculării unui coeficient de activitate sau a altuia. În tabela 3.2 sînt date valorile a_i° pentru ionul Cl^- la diferite valori ale tăriei ionice pentru HCl, KCl și NaCl. Bates [21] recomandă ca f_{Cl^-} din această tabelă, în soluții diluate, să fie definit convențional prin ecuația Debye-Hückel cu valori ale parametrului a_i° între 4 și 6 Å. Se observă, totuși, că o variație a lui a_i° de la 4 la 6 Å corespunde unei variații de circa 0,01 unități în valoarea *p*H calculată. Aceste variații sînt date în tabela 3.3, în care se compară valorile *p*H în soluțiile de acid clorhidric și acid-clorură de potasiu, obținute prin calcul, folosind pentru a_i° valorile 4 și 6 Å. Concordanța este tot în limita de $\pm 0{,}01$ unități de *p*H.

Se menționează că diferențele de $\pm 0{,}01$ unități de *p*H date de aceste moduri de determinare a coeficientului de activitate sînt departe de a satisface exigențele unor măsurări precise, necesare în diferite domenii de cercetare.

Metoda cea mai sigură de determinare a coeficienților de activitate individuali ai ionilor pare cea indicată recent de Marrony [17], care renunță la calcularea acestora și trece la o măsurare experimentală a lor. Principial, Maronny se bazează pe ipoteza lui MacInnes fundamentată teoretic de Valensi [16] sub forma teoriei *activității compensate*. Practic, autorul utilizează pentru determinarea coeficienților de activitate ai ionului clor următoarele celule fără joncțiune lichid-lichid:

$$\text{(I)}\quad K—Hg(l)\,|\,KCl(m)\,|\,AgCl\,|\,Ag(s) \tag{3.23}$$

$$\text{(II)}\quad K—Ag(l)\ |\ \text{soluție tampon, } KCl\,|\,AgCl\,|\,Ag(s) \tag{3.24}$$

Celula (3.23) dă potențialul standard al electrodului de amalgam de potasiu (e_K°). Astfel, pentru temperatura de 25°C, se poate scrie:

$$e_K^\circ = E_I + e^\circ - 0{,}11831 \lg m - 0{,}11831 \lg f_{\pm KCl} \tag{3.25}$$

unde E_I reprezintă forța electromotoare a celulei (3.23);

e° — potențialul standard al electrodului de clorură de argint;

m — concentrația molală a clorurii de potasiu în celula (3.23).

Scanned with OKEN Scanner

Celula (3.24) permite determinarea coeficientului de activitate individual al ionului Cl^- din relaţia:

$$\lg f_{Cl^-} = \frac{E_{II} - e^\circ_K + e^\circ}{0{,}11831} - \frac{1}{2}\lg [K^+] - \frac{1}{2}\lg [Cl^-] \qquad (3.26)$$

unde E_{II} reprezintă t.e.m. a celulei (3.24), iar $[K^+]$ şi $[Cl^-]$ — concentraţiile ionilor în sistemul molal. Posibilitatea utilizării celor două celule în sensul arătat mai sus se bazează pe principiul aşa-numit al *electrolitului compensator*, conform căruia coeficienţii de activitate ai ionului de clor şi de potasiu sînt egali în toate mediile:

$$f_{Cl^-} = f_{K^+} = f_{\pm KCl} \qquad (3.27)$$

După etalonarea electrodului de amalgam de potasiu cu celula (3.23) se fac măsurări cu celula (3.24) la diferite valori ale concentraţiei clorurii de potasiu în prezenţa altor electroliţi. Totuşi, nu toate soluţiile pot fi cercetate cu această metodă, deoarece utilizarea unui electrod de amalgam de potasiu cere respectarea anumitor condiţii de lucru, şi anume:

— soluţia să nu aibă un conţinut prea mare în acid ($pH < 3$), deoarece altfel amalgamul de potasiu se descompune;

— trebuie exclusă prezenţa în soluţie a cationilor cu caracter mai reducător decît al potasiului, care pot duce la o otrăvire a electrodului de amalgam; poziţia sistemului K/K^+ în seria potenţialelor de electrod arată că această condiţie restrînge considerabil cîmpul de aplicaţie al metodei;

— este necesar un conţinut în clorură de potasiu de minimum 0,05 m, deoarece electrodul de amalgam de potasiu, chiar de tip picător sau în jet, nu este reproductibil sub această concentraţie.

În tabela 3.4 se prezintă coeficienţii individuali de activitate ai ionului Cl^- în soluţii tampon de $KCl-KH_2PO_4-K_2HPO_4$ de diferite concentraţii, determinaţi prin metoda Maronny [17].

Metoda Maronny a fost utilizată şi de alţi autori [22] pentru determinarea coeficienţilor individuali de activitate ai ionilor de Cl^-

Tabela 3.4. Coeficienţii individuali de activitate ai ionului Cl^- în soluţii apoase de $KCl-KH_2PO_4-K_2HPO_4$ de diferite concentraţii (0,01—0,1 m), la 25°C, după Maronny

KCl (concentraţie molală)	$-0{,}05915 \lg f_{Cl^-}$ în soluţie de $KH_2PO_4-K_2HPO_4$			
	0,01 m	0,02 m	0,05 m	0,1 m
0,0500	0,00612	0,00676	0,00807	0,00928
0,10057	0,00726	0,00763	0,00857	0,00964
0,20171	0,00877	0,00896	0,00950	0,01022
0,30344	0,00979	0,00992	0,01026	0,01073
0,40569	0,01056	0,01064	0,01088	0,01121
0,50856	0,01116	0,01123	0,01141	0,01164
1,03308	0,01311	0,01314	0,01324	0,01329

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3.5. Coeficienţii de activitate ai ionului Cl^- în soluţii apoase de KCl — ftalat acid de potasiu, la 25°C

KCl (concentraţie molală)	Ftalat acid de potasiu (concentraţie molală)	$-0{,}05915 \lg f_{Cl^-}$
0,0500	0,01	0,01151
0,10057	0,01	0,01680
0,20171	0,01	0,02011
0,30344	0,01	0,02292
0,50856	0,01	0,02778

în soluţii tampon de ftalat acid de potasiu 0,01 m — clorură de potasiu de diferite concentraţii (tabela 3.5).

Metoda Maronny de determinare a coeficienţilor de activitate individuali ai ionilor ar putea servi la obţinerea unei scări unice de *p*H.

Bibliografie

1. Henderson O., Z. phys. Chem. **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908).
2. Airola A. K., Svensk Kem. Tidskr., **50**, 128, 235, 278 (1938).
3. Airola A. K., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A 55**, 5 (1940).
4. Planck M., Ann. Physik., **3**, **39**, 161 (1890); **40**, 561 (1890).
5. Sillén L. G., Physik, Z., **40**, 466 (1939).
6. Guggenheim E. A., Phil. Mag., **7**, 22, 983 (1936).
7. Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 2nd ed., Cap. 10. Reinholds Publishing Corp., New-York, 1950.
8. MacInnes D. A., Longsworth L. G., Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol., **4**, 18 (1936).
9. MacInnes D. A., The Principles of Electrochemistry, Cap. 13. Reinhold Publishing Corp., New York, 1939.
10. Milazzo G., Electrochemie, Springer-Verlag, Wien 1952, p. 98.
11. Измаилов Н. А., Электрохимия растворов, Изд. Харьковского Университета, Харьков, 1959, p. 150.
12. Owen B. B., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2229 (1938).
13. Owen B. B., King E. J., J. Am. Chem. Soc. **63**, 1711 (1941).
14. Hermans J. J., Rec. trav. chim. **56**, 635, 658 (1937); Naturwissenschaften, **31**, 257 (1943).
15. Szabo Z., Z. physik. Chem., **A 174**, 22, 33 (1935).
16. Valensi M. G., Bull. Soc. française des Electriciens, **103**, 1 (1959).
17. Maronny G., Electrochim. Acta, **2**, 326 (1960).
18. Popa Gr., Luca C., Enea O., Z. physik. Chem. 1963 (sub tipar).
19. Debye P., Hückel E., Physik. Z., **24**, 185 (1923).
20. Kielland J., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1675 (1937).
21. Bates R. G., Electrometric *p*H Determinations. John Wiley Sons Inc., New York, 1954.
22. Popa Gr., Luca C., Enea O., Z. phys. Chem. 1964 (sub tipar).

Scanned with OKEN Scanner

4 Soluții tampon. Standarde de *p*H

A. Proprietățile soluțiilor tampon

Prin adăugarea unei mici cantități de acid sau de bază tare (circa 1 ml soluție 0,1 n) într-un litru de apă distilată se constată o creștere apreciabilă (de circa 1000 de ori) a concentrației ionilor de hidrogen sau de hidroxil. Dacă în această cantitate de apă se adaugă în prealabil acid acetic și acetat de sodiu în concentrația 0,1 m, mărirea concentrației ionilor de hidrogen sau de hidroxil devine imperceptibilă la adăugarea acidului sau a bazei tari. Amestecul de acid acetic și acetat de sodiu are, în acest caz, proprietatea de a împiedica variația aciditătii soluției la adăugarea unor cantități mici de acid sau de bază tare. Amestecurile de electroliți cu aceste proprietăți se numesc *amestecuri tampon.*

Proprietatea de a fixa aciditatea unei soluții apoase sau *acțiunea de tamponare* este o consecință a echilibrelor care se stabilesc între moleculele de apă, acid, bază sau amfolit (electrolit amfoter) și ionii rezultați din aceste molecule în soluție apoasă. Se pot scrie următoarele echilibre, utilizînd teoria lui Brönsted-Lowry:

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad (4.1)$$

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^- \qquad (4.2)$$

$$C^{\pm} + H_3O^+ \rightleftarrows C^+ + H_2O \qquad (4.3)$$

$$C^{\pm} + OH^- \rightleftarrows C^- + H_2O \qquad (4.4)$$

unde AH reprezintă molecula acidului, B este molecula bazei, iar $C^{\pm}$, molecula amfolitului.

Prin adăugarea unui acid tare în soluția de tampon acid acetic-acetat de sodiu, ionii H_3O^+ proveniți din disocierea acidului tare nu vor schimba în mod apreciabil aciditatea soluției, deoarece cea mai mare parte a acestor ioni vor fi neutralizați de baza echilibrului (4.1), deci de ionii de acetat (A^-). În același mod, prin adăugarea

Scanned with OKEN Scanner

unei baze tari are loc neutralizarea ionilor OH^- proveniți din disocierea bazei, de către moleculele de acid rămase nedisociate:

$$\begin{aligned} CH_3COO^- + H_3O^+ &= CH_3COOH + H_2O \\ CH_3COOH + OH^- &= CH_3COO^- + H_2O \end{aligned} \qquad (4.5)$$

Eficiența cu care o soluție tampon se opune modificărilor concentrației ionilor de hidrogen se numește *intensitatea acțiunii de tamponare* sau *capacitate de tamponare*.

Pentru o interpretare cantitativă a proprietăților soluțiilor tampon se aplică legea acțiunii maselor pentru echilibrele (4.1—4.4). Întrucît reacțiile au loc în fază apoasă se poate scrie pentru echilibrul (4.1):

$$\frac{a_{H^+}\, a_{A^-}}{a_{HA}} = K_a = \frac{m_{H^+}\, m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+}\, f_{A^-}}{f_{HA}}, \qquad (4.6)$$

iar pentru echilibrul (4.2):

$$\frac{a_{OH^-}\, a_{BH^+}}{a_B} = K_b = \frac{K_{H_2O}\, a_{BH^+}}{a_{H^+}\, a_B} = \frac{K_{H_2O}}{m_{H^+}} \frac{m_{BH^+}}{m_B} \frac{f_{BH^+}}{f_{H^+}\, f_B}. \qquad (4.7)$$

În relația (4.7), K_{H_2O} reprezintă produsul ionic al apei. Din relația (4.6) rezultă că într-o soluție tampon care conține cantități echimoleculare de HA și A^-, concentrația ionilor de hidrogen este aproximativ egală cu constanta de disociere a acidului, dacă termenul $\frac{f_{H^+}\, f_{A^-}}{f_{HA}}$ nu diferă mult de unitate. În mod asemănător, din relația (4.7) rezultă că, într-o soluție tampon conținînd cantități echimoleculare de B și BH^+, concentrația ionilor de hidrogen este aproximativ egală cu $\frac{K_{H_2O}}{K_b}$, dacă termenul $\frac{f_{BH^+}}{f_{H^+}\, f_B}$ nu diferă mult de unitate.

Ținînd seamă de cele de mai sus, din relațiile (4.6) și (4.7) se obține:

$$m_{H^+} = K_a \frac{m_{HA}}{m_{A^-}} \qquad (4.8)$$

și

$$m_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot \frac{1}{\frac{m_B}{m_{BH^+}}}. \qquad (4.9)$$

Raportul $\frac{m_{HA}}{m_{A^-}}$ sau $\frac{m_{BH^+}}{m_B}$ se numește *raport de tamponare*.

Relațiile (4.8) și (4.9) sînt alcătuite dintr-o constantă și un raport de tamponare. Modificarea raportului de tamponare duce, deci, la modificarea concentrației ionilor de hidrogen. Rezultă de aici că, la o soluție tampon, capacitatea de tamponare este determinată, în primă aproximație, de variația raportului de tamponare, provocată

Scanned with OKEN Scanner

prin adăugarea unor cantităţi mici de alt acid sau de altă bază. O modificare mare a acestor rapoarte indică o slabă capacitate de tamponare şi, invers, o modificare mică sau neînsemnată a acestora indică o capacitate de tamponare mare. Evident, adăugarea unei cantităţi m de acid sau de bază în soluţia tampon va aduce o variaţie a raportului de tamponare cu atît mai mică, cu cît concentraţia totală a electrolitului $m_{HA}+m_{A^-}$ sau $m_B+m_{BH^+}$ va fi mai mare. Dacă concentraţia totală a soluţiei tampon este stabilită, capacitatea de tamponare va fi maximă atunci cînd $m_{HA}=m_{A^-}$ sau $m_B=m_{BH^+}$. În acest caz, adăugarea cantităţii m de acid sau de bază, care măreşte numitorul sau numărătorul raportului de tamponare şi, implicit, micşorează celălalt termen, are o acţiune minimă, numai cînd cei doi termeni ai raportului sînt egali. Rezultă de aici, conform ecuaţiei (4.8), că eficienţa maximă a unui tampon acid corespunde, în primă aproximaţie, condiţiei:

$$pH=-\lg K_a, \tag{4.10}$$

iar din relaţia (4.9) pentru un tampon bazic:

$$pH=\lg K_b+14. \tag{4.11}$$

Mărimea capacităţii de tamponare este exprimată adeseori prin *indicele de tamponare* (i) care este definit prin raportul:

$$i=\frac{dm}{dpH}, \tag{4.12}$$

în care dpH este variaţia pH-ului cu adaosul de bază tare sau de acid tare. Unitatea indicelui de tamponare al unei soluţii tampon este considerată drept indicele de tamponare al unui litru din această soluţie în care, la adăugarea unui echivalent-gram de acid sau de bază tare, se produce o variaţie a pH-ului egală cu o unitate.

Practic, indicele de tamponare este determinat prin măsurarea variaţiei pH-ului unei soluţii tampon, la adăugarea unei cantităţi măsurabile m de acid sau de bază tare.

B. Factorii care influenţează pH-ul soluţiilor tampon

1. Influenţa diluării asupra pH-ului soluţiilor tampon

Prin diluarea unei soluţii tampon, evident, pH-ul acesteia se modifică. De aceea, eficienţa unei soluţii tampon se apreciază nu numai prin indicele de tamponare, ci şi prin mărimea variaţiei pH-ului la diluarea soluţiei. Dacă se notează pH-ul unei soluţii tampon la o concentraţie iniţială c_1 cu $(pH)_1$ şi la o concentraţie de două ori mai mică c_2 cu $(pH)_2$, se poate scrie:

$$pH_{1/2}=(pH)_2-(pH)_1. \tag{4.13}$$

Mărimea $pH_{1/2}$ reprezintă variaţia pH-ului unei soluţii tampon, cînd concentraţia acesteia se micşorează la jumătate. Această mărime

este denumită *indice de diluţie* al soluţiei tampon. Acest indice de diluţie are valoare pozitivă cînd *p*H-ul creşte cu diluţia, şi negativă, cînd *p*H-ul scade cu diluţia.

La diluarea unei soluţii tampon, variaţia *p*H-ului se produce nu numai din cauza modificării concentraţiei soluţiei, ci şi a variaţiei coeficienţilor de activitate, datorită modificării tăriei ionice a soluţiei. Această variaţie a *p*H-ului cu diluţia, pentru soluţiile care conţin acid şi bază tare, este dată de relaţia:

$$\frac{\mathrm{d}p\mathrm{H}}{\mathrm{d}V} = -\frac{1}{g^2+4K_{\mathrm{H_2O}}/f^2}\left(0{,}4343\,\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}V}+g\,\frac{\mathrm{d}\lg f}{\mathrm{d}V}\right), \qquad (4.14)$$

în care $\mathrm{d}V$ este variaţia de volum, iar g este diferenţa dintre concentraţiile acidului şi bazei ($c_a - c_b$), exprimate prin relaţia:

$$g = \frac{1}{f}\left(a_{\mathrm{H^+}} - \frac{K_{\mathrm{H_2O}}}{a_{\mathrm{H^+}}}\right), \qquad (4.15)$$

f fiind coeficientul de activitate al ionului $\mathrm{H^+}$. Considerînd $V=\frac{1}{\mu}$ (μ=tăria ionică a soluţiei) şi înlocuind termenul $\mathrm{d}\lg f/\mathrm{d}V$ în funcţie de $\mathrm{d}\lg f/\mathrm{d}\mu$, termen care poate fi calculat prin diferenţierea ecuaţiei Debye-Hückel, se obţine pentru acizii monobazici tari, la 25°C:

$$\frac{\mathrm{d}p\mathrm{H}}{\mathrm{d}V} = 0{,}4343\ c_a\left(1-\frac{0{,}587\sqrt{c_a}}{(1+1{,}3\sqrt{c_a})^2}\right) \qquad (4.16)$$

şi pentru bazele monoacide tari:

$$\frac{\mathrm{d}p\mathrm{H}}{\mathrm{d}V} = -0{,}4343\,c_b\left(1-\frac{0{,}587\sqrt{c_b}}{(1+1{,}3\sqrt{c_b})^2}\right). \qquad (4.17)$$

În aceste relaţii s-a atribuit parametrului dimensional al ionilor din ecuaţia Debye-Hückel valoarea medie de 4 Å.

Pentru soluţiile tampon care conţin un acid slab sau o bază slabă şi sărurile lor în concentraţii molare egale, expresia variaţiei *p*H-ului cu diluţia se obţine în mod similar cazului acizilor şi bazelor tari şi este redată prin relaţia:

$$\frac{\mathrm{d}p\mathrm{H}}{\mathrm{d}V} = \frac{fc^2}{f(c^2-g^2)+2c(a_{\mathrm{H^+}}+a_{\mathrm{OH^-}})}\left\{0{,}8686\ g - \right.$$

$$\left. -\left(\frac{\mu^2}{c^2}\right)\frac{0{,}254}{\sqrt{\mu}\,(1+1{,}3\,\sqrt{\mu})^2}\,[(2z+1)\,(c^2-g^2)+2gc]\right\} \qquad (4.18)$$

în care c reprezintă concentraţia fiecăruia dintre cei doi electroliţi (egale între ele), z — sarcina ionului, iar g şi μ au semnificaţiile date anterior.

Un alt caz întîlnit des la soluţii tampon este acela al unei sări acide a unui acid bibazic. Dacă constantele de disociere ale acestui

Scanned with OKEN Scanner

acid sînt K_1 şi K_2, valoarea pH-ului unei soluţii de sare acidă a acestuia cu concentraţia c este dată de relaţia:

$$pH = -\frac{1}{2}\lg K_1K_2 + \frac{1}{2}\lg\frac{\varkappa c+g}{\varkappa c-g} + 2\lg f \qquad (4.19)$$

în care $\varkappa$ este definit prin raportul:

$$\varkappa = \frac{2\dfrac{\dfrac{K_2}{K_1}}{f}}{1+2\dfrac{\dfrac{K_2}{K_1}}{f}}. \qquad (4.20)$$

Diferenţiind în raport cu dV se poate obţine şi în acest caz expresia variaţiei pH-ului în raport cu diluţia:

$$\frac{dpH}{dV} = \frac{\dfrac{0{,}4343\,g}{\varkappa c}\left(c-\dfrac{d\lg\varkappa}{dV}\right)-\dfrac{\mu^2 d\lg f}{d\mu}\left(2-\dfrac{g}{\varkappa c}\right)}{1+\dfrac{a_{H^+}+a_{OH^-}}{f\varkappa c}}. \qquad (4.21)$$

În această relaţie s-a considerat g neglijabil în raport cu $\varkappa c$, ceea ce este perfect valabil în domeniul de pH cuprins între 3 şi 10. În aceeaşi relaţie, ca şi în cele discutate anterior, raportul diferenţial $d\lg f/d\mu$ poate fi calculat prin diferenţierea ecuaţiei Debye-Hückel.

Pentru o tratare strict cantitativă a variaţiei pH-ului soluţiilor tampon cu diluţia este necesar să se ia în consideraţie două efecte ale diluţiei: a) efectul exercitat de apa care acţionează ca un acid slab sau ca o bază slabă în sensul unei deplasări a echilibrelor spre neutralizare şi b) efectul diluţiei asupra coeficienţilor de activitate ai ionilor.

Considerarea separată a acestor două efecte explică faptul că valoarea $pH_{1/2}$ poate avea uneori valori negative, iar alteori, valori pozitive.

2. Influenţa sărurilor neutre asupra pH-ului soluţiilor tampon

În multe cazuri, la determinarea pH-ului unor soluţii tampon, în special prin metoda celulelor fără joncţiune lichid-lichid, este necesar să se adauge la soluţia tampon anumite cantităţi de săruri neutre. De cele mai multe ori, aceste adaosuri de sare au rolul de a asigura reproductibilitatea electrozilor de comparaţie, ca, de exemplu, cei de $AgCl|Ag$, $Hg_2Cl_2|Hg$ etc.

Influenţa pe care o au sărurile neutre asupra pH-ului soluţiilor tampon se datoreşte micşorării coeficienţilor de activitate ai ionilor. În ce priveşte sensul variaţiei pH-ului sub influenţa sărurilor neutre,

Scanned with OKEN Scanner

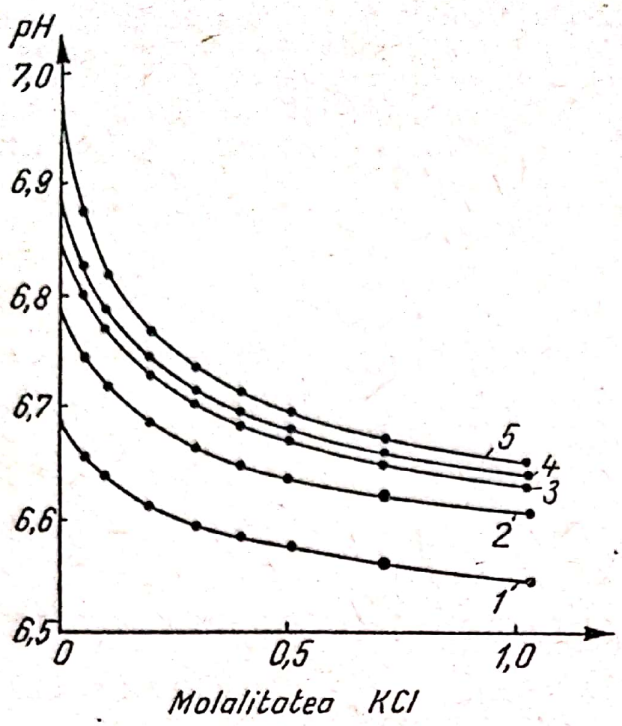


Fig. 4.1. Variaţia *p*H-ului în funcţie de cantitatea de KCl adăugată la soluţiile tampon K_2HPO_4—KH_2PO_4, la 25°C, după Maronny [13]. Curbele *1*, *2*, *3*, *4* şi *5* corespund, respectiv, molalităţilor tamponului de 0,1; 0,05; 0,025; 0,02; 0,01 la 25°C.

acesta este opus celui provocat de diluare. Astfel, *p*H-ul soluţiilor de acizi tari şi al amestecurilor tampon bază slabă-sare se măreşte, iar *p*H-ul soluţiilor de baze tari, al amestecurilor acid slab-sare şi al soluţiilor de săruri acide se micşorează.

În cazul unor interacţiuni directe între ionii sării adăugate şi ionii tamponului se produc variaţii mari ale *p*H-ului, din cauza modificărilor importante ale raportului de tamponare.

Astfel de efecte secundare sînt de obicei evitate.

În fig. 4.1 sînt reprezentate variaţiile *p*H-ului în funcţie de cantitatea de KCl adăugată la soluţiile tampon de K_2HPO_4—KH_2PO_4 (0,025 m).

3. Influenţa temperaturii asupra *p*H-ului soluţiilor tampon

Se va analiza întîi tipul cel mai simplu al soluţiilor de acizi şi baze tari, uni-univalente. Pentru soluţii diluate, *p*H-ul acestora va fi

$$pH = -\lg f_{\pm} m_a \quad \text{(pentru acizi)} \tag{4.22 a}$$

$$pH = -\lg \frac{K_{H_2O}}{f_{\pm} m_b} \quad \text{(pentru baze)}, \tag{4.22 b}$$

în care $f_{\pm}$ este coeficientul mediu de activitate, m_a şi m_b sînt concentraţiile acidului şi bazei, iar K_{H_2O} este produsul ionic al apei.

În condiţii de presiune şi de concentraţie constante, variaţia *p*H-ului cu temperatura este dată de relaţia:

$$\left(\frac{\partial pH}{\partial T}\right)_{m,p} = -\left(\frac{\partial \lg f_{\pm}}{\partial T}\right)_{m,p}. \tag{4.23}$$

Raportul $\partial pH/dT$ este numit coeficientul de temperatură i_t al *p*H-ului.

În mod asemănător, din relaţia (4.22 b) se obţine:

$$\left(\frac{\partial pH}{\partial T}\right)_{m,p} = -\left(\frac{\partial \lg K_{H_2O}}{\partial T}\right)_{p} + \left(\frac{\partial \lg f_{\pm}}{\partial T}\right)_{m,p}. \tag{4.24}$$

Scanned with OKEN Scanner

În calcule precise este necesar să se ia în considerație și faptul că, o dată cu variația temperaturii, sînt deplasate echilibrele de hidroliză ale ionilor existenți în soluție. În cazul acizilor și al bazelor tari, acest efect este desigur cu totul neînsemnat, dar în cazul altor electroliți (acizi și baze slabe și sărurile acestora) se pune în evidență o variație a concentrației diferitelor specii ionice o dată cu variația temperaturii. Cu toate acestea, efectul datorit deplasării echilibrelor de hidroliză poate fi neglijat în majoritatea cazurilor.

Ecuații similare celor anterioare [(4.23) și (4.24)] pot fi obținute și pentru cazul altor tipuri de soluții tampon.

În cazul soluțiilor tampon compuse dintr-un acid slab și din sarea acestuia se poate scrie următoarea relație:

$$pH = -\lg K_a + \lg \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} + \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}, \qquad (4.25)$$

din care, prin diferențierea în raport cu T, se obține în primă aproximație:

$$\left(\frac{\partial pH}{\partial T}\right)_{m,p} = -\left(\frac{\partial \lg K}{\partial T}\right)_p - (2z+1)\left(\frac{\partial \lg f}{\partial T}\right)_{m,p} \qquad (4.26)$$

în care K_a este constanta de disociere a acidului, z — sarcina ionului, iar f — coeficientul de activitate al ionului monovalent. Pentru ionii cu valență mai mare, f este calculat cu relația Debye-Hückel. Astfel, coeficientul de activitate al unui ion bivalent este aproximativ egal cu f^4, iar al unui ion trivalent, cu f^9. În relația (4.26), coeficientul de activitate al moleculei nedisociate (f_{HA}) a fost considerat egal cu unitatea.

În mod cu totul similar se procedează la calcularea variației pH-ului cu temperatura la soluțiile tampon formate dintr-o bază slabă și din sarea acesteia. pH-ul unei astfel de soluții este dat de relația:

$$pH = -\lg K_{H_2O} + \lg K_b - \lg \frac{m_{BH^+}}{m_B} - \lg \frac{f_{BH^+}}{f_B} \qquad (4.27)$$

din care, prin diferențiere în raport cu T, la p și m constante, se obține:

$$\left(\frac{\partial pH}{\partial T}\right)_{m,p} = -\left(\frac{\partial \lg K_{H_2O}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \lg K_b}{\partial T}\right)_p - (2z+1)\left(\frac{\partial \lg f}{\partial T}\right)_{p,m} \qquad (4.28)$$

în care K_b este constanta de disociere a bazei, iar ceilalți termeni au semnificațiile arătate anterior.

În cazul soluțiilor tampon formate din săruri acide ale acizilor bibazici, expresia pH-ului este dată de relația:

$$pH = -\frac{1}{2}\lg K_1 K_2 + \frac{1}{2}\lg \frac{\varkappa c + g}{\varkappa c - g} + 2\lg f, \qquad (4.29)$$

în care K_1 și K_2 sînt constantele de disociere ale acidului în cele două trepte, iar $\varkappa$, g și c au semnificațiile din relațiile (4.15) și (4.19).

Scanned with OKEN Scanner

Prin diferenţiere în raport cu T, la p şi m constante, se obţine expresia variaţiei pH-ului cu temperatura:

$$\left(\frac{\partial pH}{\partial T}\right)_{m,p} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \lg K_1}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \lg K_2}{\partial T}\right)_p + 2\left(\frac{\partial \lg f}{\partial T}\right)_{m,p} \quad (4.30)$$

Relaţiile (4.24), (4.26), (4.28) şi (4.30) conţin termenii variaţiei cu temperatura a unor constante de disociere şi a unor coeficienţi de activitate. De cele mai multe ori, aceşti coeficienţi de temperatură pot fi calculaţi cu ajutorul datelor existente în literatura de specialitate. Astfel, din variaţia entalpiei în condiţii standard ($\Delta H°$), folosind ecuaţia lui van't Hoff:

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{\Delta H°}{2{,}3026\, RT^2}, \quad (4.31)$$

se poate determina coeficientul de temperatură al constantei de disociere K (v. tabela 8 din Anexă).

În mod similar, din conţinutul parţial molar de căldură $\bar{L}_2$ al unui electrolit se poate calcula termenul $\frac{\partial \lg f_\pm}{\partial T}$ cu relaţia:

$$\bar{L}_2 = -4{,}6052\, RT^2 \left(\frac{\partial \lg f_\pm}{\partial T}\right)_{m,p} \quad (4.32)$$

valabilă pentru un electrolit uni-univalent. De asemenea poate fi utilizată relaţia:

$$\bar{J}_2 = \left(\frac{\partial \bar{L}_2}{\partial T}\right)_{m,p} = -9{,}212\, RT\left(\frac{\partial \lg f_\pm}{\partial T}\right)_{m,p} - 4{,}6052\, RT^2\left(\frac{\partial \lg f_\pm}{\partial T^2}\right)_{m,p} \quad (4.33)$$

în care $\bar{J}_2$ reprezintă capacitatea calorică parţial molară a electrolitului.

Tabela 4.1. Coeficienţii de temperatură ai pH-ului pentru cîteva soluţii tampon, după R. G. Bates [1]

Soluţia tampon	Coeficientul de temperatură în unităţi pH/°C
Tetroxalat de potasiu 0,05 m	+0,001
Tartrat acid de potasiu, soluţie saturată	−0,0014
Ftalat acid de potasiu 0,05 m	+0,0012
Fosfat disodic-fosfat monopotasic 0,025 m	−0,0028
Fosfat disodic 0,00869 m Fosfat monopotasic 0,03043 m	−0,0028
Borax 0,01 m	−0,0082
Hidroxid de calciu, soluţie saturată	−0,033

Scanned with OKEN Scanner

În acelaşi scop poate fi utilizată şi ecuaţia Debye-Hückel, prin diferenţiere în raport cu temperatura. Această metodă este însă mai dificilă şi dă rezultate mai puţin precise. În tabela 9 din Anexă se dau variaţiile coeficientului mediu de activitate cu temperatura pentru cîţiva electroliţi.

Deoarece $-\lg K$ variază cu temperatura după o funcţie parabolică şi are, pentru mulţi electroliţi, valoare minimă în domeniul de temperatură dintre 0 şi 60°C, rezultă că $\frac{\partial \lg K}{\partial T}$ poate avea atît valori negative cît şi valori pozitive. În tabela 4.1 sînt daţi coeficienţii de temperatură ai *p*H-ului pentru cîteva soluţii tampon.

Este de remarcat faptul că influenţa temperaturii asupra *p*H-ului soluţiilor tampon se manifestă, în special, prin modificarea constantei de disociere a acidului sau a bazei şi, în mai mică măsură, prin modificarea coeficienţilor de activitate. Dovada acestui fapt este forma asemănătoare a curbelor care reprezintă variaţia *p*H-ului cu temperatura, cu a curbelor care reprezintă variaţia cologaritmului constantei de disociere a acidului sau a bazei cu temperatura. Ambele curbe trec printr-un minim în acelaşi domeniu de temperatură. Variaţia coeficienţilor de activitate sub influenţa temperaturii este mult mai mică şi, adeseori, este complet mascată de schimbările constantelor de disociere. În general, *p*H-ul soluţiilor acide creşte cu temperatura, iar *p*H-ul soluţiilor bazice scade cu temperatura. În fig. 4.2 sînt reprezentate variaţiile *p*H-ului cu temperatura pentru o serie de soluţii tampon acide şi bazice.

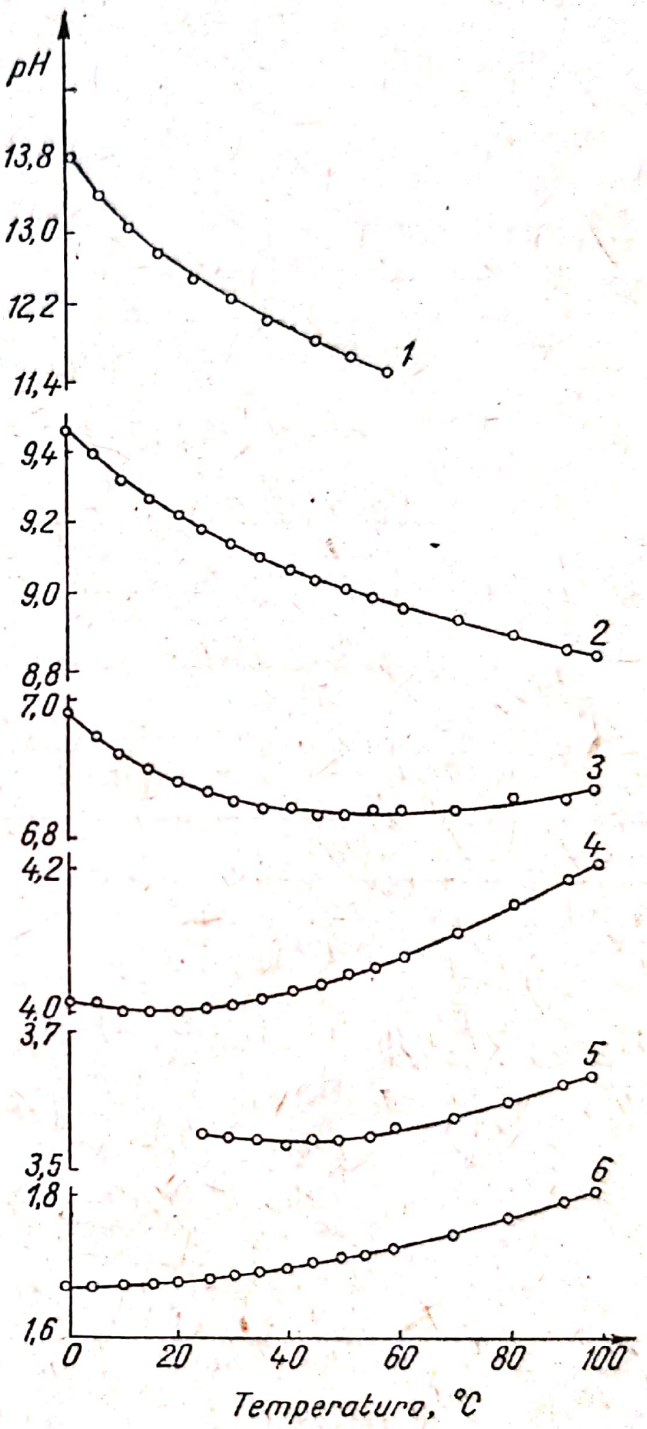


Fig. 4.2. Variaţia *p*H-ului cu temperatura pentru cîteva soluţii tampon după Bates [17]:

1 — hidroxid de calciu, soluţie saturată; *2* — borax 0,01 m; *3* — amestec de fosfaţi 0,025 m; *4* — ftalat acid de potasiu 0,05 m; *5* — tartrat acid de potasiu, soluţie saturată; *6* — tetroxalat de potasiu 0,05 m.

Scanned with OKEN Scanner

În soluții bazice au un rol important, de asemenea, ionizarea apei, cum și efectul termic al acesteia asupra echilibrelor care stabilesc valoarea *p*H-ului.

Problema influenței temperaturii asupra *p*H-ului soluțiilor tampon a fost studiată detaliat de Bates [1], care a determinat *p*H-ul a șapte soluții tampon la diferite temperaturi, utilizînd celule fără joncțiune lichid-lichid, de tipul:

$$(Pt)H_2|\text{soluție tampon, KCl}|AgCl|Ag \qquad (4.34)$$

Valorile $pwH = -\lg (m_{H^+} f_{H^+} f_{Cl^-})$ sînt corelate cu valorile *p*H prin relația $pH = pwH + \lg f_{Cl^-}$.

Coeficienții de activitate ai ionului Cl^- sînt calculați cu ajutorul ecuației Debye-Hückel în forma:

$$\lg f_{Cl^-} = \frac{A\mu^{1/2}}{1+1{,}5\,\mu^{1/2}}, \qquad (4.35)$$

unde μ este tăria ionică, A — un parametru calculat în baza teoriei Debye-Hückel, avînd diferite valori în funcție de temperatură, iar constanta 1,5 include parametrul dimensional al ionului.

În tabelele 4.2 și 4.3 sînt date valorile *p*H-ului între 0 și 95°C pentru cele șapte soluții tampon studiate (notate I—VII).

Tabela 4.2. Valorile *p*H pentru cîteva soluții tampon, între 0 și 95°C, determinate de Bates [1]

t, °C	I	II	III	IV	V	VI	VII
0	1,669	—	4,006	6,986	7,534	9,465	13,425
5	1,667	—	3,999	6,951	7,499	9,392	13,206
10	1,667	—	3,996	6,922	7,472	9,332	13,003
15	1,671	—	3,997	6,898	7,447	9,277	12,808
20	1,674	—	4,000	6,879	7,429	9,228	12,627
25	1,680	3,558	4,008	6,864	7,414	9,180	12,452
30	1,685	3,552	4,016	6,855	7,400	9,140	12,296
35	1,691	3,548	4,024	6,845	7,387	9,101	12,133
40	1,695	3,546	4,035	6,839	7,381	9,069	11,987
45	1,700	3,547	4,047	6,836	7,373	9,038	11,839
50	1,707	3,549	4,063	6,833	7,367	9,010	11,703
55	1,714	3,556	4,080	6,834	—	8,981	11,573
60	1,719	3,563	4,095	6,837	—	8,957	11,451
70	1,742	3,578	4,124	6,843	—	8,925	—
80	1,767	3,610	4,162	6,857	—	8,887	—
90	1,792	3,648	4,202	6,876	—	8,852	—
95	1,806	3,676	4,231	6,888	—	8,830	—

I — tetroxalat de potasiu 0,05 m; II — tartrat acid de potasiu soluție saturată; III — ftalat acid de potasiu 0,05 m; IV — fosfat monopotasic + fosfat disodic 0,025 m; V — fosfat monopotasic 0,008695 m și fosfat disodic 0,03043 m; VI — borax 0,01 m și VII — hidroxid de calciu, soluție saturată.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4.3. Valorile *p*H pentru cîteva soluții tampon, între 0 și 95°C, calculate cu ecuația (4.36) după Bates [1]

t, °C	I	II	III	IV	V	VI	VII
0	1,666	—	4,003	6,984	7,534	9,464	13,423
5	1,668	—	3,999	6,951	7,500	9,395	13,207
10	1,670	—	3,998	6,923	7,472	9,332	13,003
15	1,672	—	3,999	6,900	7,448	9,276	12,810
20	1,675	—	4,002	6,881	7,429	9,225	12,627
25	1,679	3,557	4,008	6,865	7,413	9,180	12,454
30	1,683	3,552	4,015	6,853	7,400	9,139	12,289
35	1,688	3,549	4,024	6,844	7,389	9,102	12,133
40	1,694	3,547	4,035	6,838	7,380	9,068	11,984
50	1,707	3,549	4,060	6,833	7,367	9,011	11,705
60	1,723	3,560	4,091	6,836	—	8,962	11,449
70	1,743	3,580	4,126	6,845	—	8,921	—
80	1,766	3,609	4,164	6,859	—	8,885	—
95	1,806	3,674	4,227	6,886	—	8,833	—

S-a stabilit că variația *p*H-ului soluțiilor tampon cu temperatura urmează o lege empirică conform relației:

$$pH=\frac{A}{T}+B+CT+DT^2 \qquad (4.36)$$

în care A, B, C și D sînt constante stabilite pe cale empirică pentru fiecare soluție tampon studiată, iar T este temperatura. În tabela 4.4. sînt date constantele A, B, C și D, determinate pentru cele șapte soluții tampon după Bates [1].

Tabela 4.4. Valorile constantelor A, B, C și D din ecuația (4.36) pentru cîteva soluții tampon, la diferite temperaturi

Soluția tampon (v. tab. 4. 2)	Temperatura, °C	*A*	*B*	*C*	$10^5 \cdot D$	Abaterea
I (tetroxalat)	0—95	— 362,76	6,1765	—0,018710	2,5847	0,0019
II (tartrat)	25—95	—1727,96	23,7406	—0,075947	9,2873	0,0016
III (ftalat)	0—95	1678,30	— 9,8357	0,034946	— 2,4804	0,0027
IV (fosfat)	0—95	3459,39	—21,0574	0,073301	— 6,2266	0,0017
V (fosfat)	0—50	5706,61	—43,9428	0,154785	—15,6745	0,0011
VI (borax)	0—95	5259,02	—33,1064	0,114826	—10,7860	0,0025
VII (CaOH)	0—60	7613,65	—38,5892	0,119217	—11,2918	0,0028

Scanned with OKEN Scanner

Valabilitatea relației empirice a lui Bates (4.36) poate fi apreciată după buna concordanță a valorilor pH din tabela 4.3, calculate cu această relație, și a valorilor experimentale din tabela 4.2.

Cunoscînd, deci, valorile constantelor A, B, C și D pentru o serie de soluții tampon, se poate calcula cu precizie valoarea pH-ului acestor soluții la diferite temperaturi, folosind relația (4.36).

Greeley [2] a studiat recent influența temperaturii asupra pH-ului soluțiilor de HCl, executînd măsurările cu ajutorul unei celule de forma:

$$(Pt)H_2|HCl(m)|AgCl|Ag \qquad (4.37)$$

între 25 și 275°C, utilizînd HCl de diferite concentrații, între 0,001 și 1,0 m. Coeficientul de activitate al ionului H^+ a fost calculat cu ecuația Debye-Hückel în ipoteza lui Guggenheim [3], care permite înlocuirea:

$$f_{H^+} = f_{\pm} \cdot \qquad (4.38)$$

Valorile obținute sînt date în tabela 4.5 (v. și tabela 10 din Anexă).

Tabela 4.5. Valorile pH ale soluțiilor de HCl, între 25 și 275°C

HCl, m	Temperatura, °C									
	25	60	90	125	150	175	200	225	250	275
0,001	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,03	3,03	3,0	3,1	3,1
0,005	2,33	2,34	2,34	2,34	2,34	2,35	2,35	2,4	2,4	2,4
0,01	2,04	2,05	2,05	2,05	2,06	2,06	2,07	2,1	2,1	2,1
0,025	1,67	1,67	1,67	1,68	1,68	1,69	1,69	1,7	1,7	1,7
0,05	1,38	1,39	1,39	1,40	1,41	1,41	1,42	1,4	1,5	1,5
0,075	1,22	1,22	1,23	1,24	1,25	1,26	1,27	1,3	1,3	1,3
0,1	1,10	1,11	1,12	1,13	1,14	1,15	1,16	1,2	1,2	1,2
0,2	0,82	0,83	0,84	0,86	0,88	0,88	0,90	0,9	1,0	0,9
0,5	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,52	0,55	0,5	0,4	0,5
1,0	0,09	0,12	0,15	0,18	0,20	0,21	0,23	—	—	—

Autorul citat recomandă aceste valori ca mijloc de etalonare a pH-metrelor la temperaturi înalte și, deci, adoptarea lor pentru definirea unei scări convenționale de pH la aceste temperaturi. În tabela 11 din Anexă sînt date valorile t.e.m. ale celulelor de tipul (4.37) la diferite temperaturi, între 25 și 125°C.

4. Influența presiunii asupra pH-ului soluțiilor tampon

Influența presiunii asupra echilibrelor ionice care definesc pH-ul soluțiilor tampon este neînsemnată în comparație cu influența temperaturii. Modificarea pH-ului soluțiilor tampon de fosfat, borat, carbonat de amoniu, la creșterea presiunii de la 1 la 1 200 At, a fost determinată din variațiile spectrelor de absorbție ale indicatorilor roșu cresol și albastru brom-fenol [4]. Rezultatele sînt în concordanță cu cele obținute prin măsurări conductometrice.

Scanned with OKEN Scanner

În general, influenţa presiunii este atribuită variaţiilor de volum care sînt legate de fenomenul de electrostricţiune a dizolvantului, fenomen care acţionează mai puternic o dată cu creşterea sarcinii ionice şi cu descreşterea mărimii razelor ionice. Influenţa presiunii poate fi determinată, deci, cu ajutorul teoriei electrostatice.

C. Amestecuri tampon

Amestecurile tampon sînt utilizate atît pentru reglarea *p*H-ului unor soluţii, cît şi pentru etalonarea aparatelor de măsură a *p*H-ului.

În cazul utilizării amestecurilor tampon pentru reglarea *p*H-ului unei soluţii este necesar să se ia în consideraţie nu numai valoarea *p*H-ului necesar, ci şi interacţiunile care se pot produce între ioni şi molecule. O dată stabilită posibilitatea utilizării unui tampon, trebuie apreciată eficacitatea acestuia prin: indicele de tamponare, indicele de diluţie, influenţa sărurilor neutre existente în soluţie şi coeficientul de temperatură. Cunoscînd toate aceste proprietăţi se poate alege cel mai adecvat sistem de tamponare.

Soluţiile tampon, caracterizate printr-o capacitate mare de tamponare într-un domeniu larg de *p*H, se numesc *soluţii tampon universale*. De obicei, soluţiile tampon universale conţin două sau mai multe substanţe care, amestecate în anumite proporţii, dau soluţii cu valori de *p*H în domenii foarte largi.

Astfel este seria de amestecuri tampon universale indicată de Clark şi Lubs [5], care acoperă domeniul de *p*H cuprins între 1 şi 10, în intervale de 0,2 unităţi de *p*H.

Soluţii (în apă) iniţiale	*p*H
HCl 0,2 n şi KCl 0,2 n	1,0— 2,2
HCl 0,1 n şi ftalat acid de potasiu 0,1 M[1])	2,2— 3,8
NaOH 0,1 n şi ftalat acid de potasiu 0,1 M	4,0— 6,0
NaOH 0,1 n şi fosfat monopotasic 0,1 M	6,0— 8,0
NaOH 0,1 n şi acid boric 0,1 M în KCl 0,1 n	7,8—10,0

În tabela 4.6 sînt date valorile *p*H ale soluţiilor tampon după Clark-Lubs, în funcţie de cantităţile (în milimetri) amestecate din fiecare soluţie iniţială, la 25°C.

O altă serie de soluţii tampon care acoperă, de asemenea, domeniul de la 1 la 10 unităţi de *p*H, este indicată de Sörensen si Palitzsch [6, 7]:

Soluţii (în apă) iniţiale	*p*H
HCl 0,1 n şi glicină 0,1 M în NaCl 0,1 n	1,04— 3,34
Citrat disodic 0,1 M şi HCl 0,1 n	2,27— 4,96
Citrat disodic 0,1 M şi NaOH 0,1 n	4,96— 6,33
KH_2PO_4 1/15 M şi $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 1/15 M	5,59— 8,04
Borax 0,05 M şi acid boric 0,2 M în NaCl 0,05 n	7,36— 9,24
Borax 0,05 M şi HCl 0,1 n	7,62— 9,24
Borax 0,05 M şi NaOH 0,1 n	9,24—11,07
NaOH 0,1 n şi glicină 0,1 M în NaCl 0,1 n	8,24—10,14

[1]) Cu M s-a notat concentraţia molară

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4.6. Soluții tampon după Clark și Lubs [6]

HCl 0,2 n + KCl 0,2 n (14,92 g KCl/l) (la 200 ml soluție)

HCl ml	KCl ml	pH
97,0	50	1,0
64,5	50	1,2
41,5	50	1,4
26,4	50	1,6
16,6	50	1,8
10,6	50	2,0
6,7	50	2,2

HCl 0,1 n + ftalat acid de potasiu 0,1 M (20,42 g/l (la 100 ml soluție)

HCl ml	Ftalat ml	pH
46,70	50	2,2
39,60	50	2,4
32,95	50	2,6
26,42	50	2,8
20,32	50	3,0
14,70	50	3,2
9,90	50	3,4
5,97	50	3,6
2,63	50	3,8

NaOH 0,1 n + ftalat acid de potasiu 0,1 M.(20,42 g/l) (la 100 ml soluție).

NaOH ml	Ftalat ml	pH
0,40	50	4,0
3,70	50	4,2
7,50	50	4,4
12,15	50	4,6
17,70	50	4,8
23,85	50	5,0
29,95	50	5,2
34,45	50	5,4
39,85	50	5,6
43,00	50	5,8
45,45	50	6,0

NaOH 0,1 n+KH_2PO_4 0,1 M (13,62 g/l) (la 100 ml soluție)

NaOH ml	Fosfat ml	pH
5,70	50	6,0
8,60	50	6,2
12,6	50	6,4
17,80	50	6,6
23,65	50	6,8
29,63	50	7,0
35,00	50	7,2
39,50	50	7,4
42,80	50	7,6
45,20	50	7,8
46,80	50	8,0

NaOH 0,1 n + (BO_3H_3 0,1 M + KCl 0,1 n)
(6,2 g BO_3H_3 + 7,46 g KCl la 1 l)
(la 100 ml soluție)

NaOH ml	BO_3H_3+KCl ml	pH	NaOH ml	BO_3H_3+KCl ml	pH
2,61	50	7,8	21,30	50	9,0
3,97	50	8,0	26,70	50	9,2
5,90	50	8,2	32,00	50	9,4
8,50	50	8,4	36,85	50	9,6
12,00	50	8,6	40,80	50	9,8
16,30	50	8,8	43,90	50	10,0

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 4.7 sînt date valorile *p*H ale amestecurilor după Sörensen și Palitzsch.

Tabela 4.7. Soluții tampon după Sörensen-Palitzsch [7]
(la temperatura camerei)

x ml A + (100 − x) ml B

[CH_2NH_2COOH 0,1 M în NaCl 0,1 n] (A) + HCl 0,1 n (B)
(7,505 g glicină + 5,85 g NaCl la 1 l)

x	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
*p*H	1,04	1,15	1,25	1,42	1, 64	1,93	2,28	2,61	2,92	3,34

Citrat disodic 0,1 M (A) + HCl 0,1 n (B)

x	33,3	40	45	47,5	50	55	60	70	80	90	100
*p*H	2,27	2,97	2,26	3,53	3,69	3,95	4,16	4,45	4,65	4,83	4,96

Citrat disodic 0,1 M (A) + NaOH 0,1 n (B)

x	100	95	90	80	70	60	55
*p*H	4,96	5,02	5,11	5,31	5,57	5,97	6,33

KH_2PO_4 1/15 M (A) + $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 1/15 M (B)

x	95	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5
*p*H	5,59	5,91	6,24	6,47	6,64	6,81	6,98	7,17	7,38	7,73	8,04

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 0,05 m (A) + HCl 0,1m

x	52,5	55	57,5	60	65	70	75	80	85	90	95	100
*p*H	7,62	7,94	8,14	8,29	8,51	8,68	8,80	8,91	9,01	9,09	9,17	9,24

NaOH 0,1 n (A) + $Na_2B_2O_7 \cdot 10\ H_2O$ 0,05 M (B)

x	100	90	80	70	60	50
*p*H	9,24	9,36	9,50	9,68	9,97	11,07

NaOH 0,1 n (A) glicină 0,1 M (B)

x	97,5	95	90	80	70	60
*p*H	8,24	8,57	8,93	9,36	9,71	10,14

[H_3BO_3 0,2 M + NaCl 0,05 n] (A) + $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ 0,05 M (B)

x	10	15	20	25	30	35	45	55	60	70	80	90	100
*p*H	7,36	7,60	7,78	7,94	8,08	8,20	8,41	8,60	8,69	8,84	8,98	9,11	9,24

Scanned with OKEN Scanner

O a treia serie de soluţii tampon este indicată de Kolthoff şi Vleeschhouwer [8] şi acoperă domeniul de *p*H cuprins între 2 şi 12 unităţi de *p*H, la 18°C.

Soluţii (în apă) iniţiale	domeniul *p*H
Citrat monopotasic 0,1 M şi HCl 0,1 n	2,20— 3,60
Citrat monopotasic 0,1 M şi acid citric 0,1 M	2,20— 3,60
Citrat monopotasic 0,1 M şi NaOH 0,1 n	3,80— 6,00
Citrat monopotasic 0,1 M şi borax 0,05 n	3,80— 6,00
KH_2PO_4 0,1 M şi borax 0,05 M	6,00— 9,20
Carbonat de sodiu 0,05 şi borax 0,05 M	9,20—11,00
Na_2HPO_4 0,1 M şi NaOH 0,1 n	11,00—12,00

În tabela 4.8 sînt date valorile *p*H ale amestecurilor tampon după Kolthoff — Vleeschhouwer.

Tabela 4.8. Soluţii tampon după Kolthoff şi Vleeschhouwer, la temperatura camerei [8]

HCl 0,1 n(*A*)+citrat monopotasic 0,1 M(*B*) (24,8 g citrat monohidratat sau 23,0 g citrat anhidru la 1 l) 50 ml *B*+*x* ml *A*, adus la semn în balon cotat de 100 ml

x	49,7	43,4	36,8	30,2	23,6	17,2	10,7	4,2
*p*H	2,2	2,4	2,6	2,8	3	3,2	3,4	3,6

NaOH 0,1 n (*A*) +citrat monopotasic 0,1 M (*B*) (idem, ca mai sus)

x	2,0	9,0	16,3	23,7	31,5	39,2	46,7	54,2	61,0	68,0	74,4	81,2
*p*H	3,8	4	4,2	4,4	4,6	4,8	5	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0

Acid citric 0,1 M (*A*)+citrat monopotasic 0,1 M (*B*) (21,0 g/l acid citric; 24,8 g/l citrat monohidratat sau 23,0 g/l citrat anhidru) *x* ml *A*+(100−*x*) ml *B*

x	91,1	81,5	71,5	59,6	46,4	31,6	18	4,3
*p*H	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6

$Na_2B_4O_7$ 0,05 M (*A*) + citrat monopotasic 0,1 M (*B*) 50 ml *B*+*x* ml *A* adus la semn în balon cotat de 100 ml

x	1,3	8,8	17,2	27,0	36,0	45,6	54,8	62,4	69,8	76,6	83,4	88,2
*p*H	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8	6,0

KH_2PO_4 0,1 M (*A*) + $Na_2B_4O_7$ 0,05 M (*B*) *x* ml *A* + (100−*x*) ml *B*

x	87,7	83,0	77,0	71,2	65,8	61,0	56,6	53,6
*p*H	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4
x	50,8	48,0	45,0	42,4	38,0	32,0	24,8	13,2	0
*p*H	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2

Scanned with OKEN Scanner

$Na_2B_4O_7$ 0,05 M (A) + Na_2CO_3 0,05 M (B)
(idem, ca mai sus)

x	100	64,3	44,5	33,3	24,6	17,85	13,1	8,5	5,25	2,70
pH	9,2	9,4	9,6	9,8	10,0	10,2	10,4	10,6	10,8	11

Na_2HPO_4 0,1 M (A) + NaOH 0,1 n (B) 50 ml (A) + x ml (B) adus la semn în balon cotat de 100 ml

x	8,26	12,0	17,34	24,50	33,3	43,2
pH	11,0	11,2	11,4	11,6	11,8	12,0

În tabelele 4.9—4.10 sînt date o serie de alte soluţii tampon utilizate frecvent.

Tabela 4.9. Soluţii tampon după Walpole, la temperatura camerei

CH_3COOH 0,2 M (A)+CH_3COONa 0,2 M (B) x ml A+(100—x) ml B

x	92,5	88,0	82,0	73,5	63,0	51,0	40,0	29,5	21,0	14,5	9,5
pH	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6

HCl 1 n (A)+CH_3COONa 1 M (B) x ml A+50 ml B adus la semn în balcon cotat de 250 mm

x	100	90	80	70	65	60	55	53,5	52,5	51	50,0	49,75
pH	0,65	0,75	0,91	1,09	1,24	1,42	1,71	1,85	1,99	2,32	2,64	2,72
x	48,5	47,5	46,25	45,0	42,5	40,0	35,0	30,0	25,0	20,0	15,0	10,0
pH	3,09	3,29	3,49	3,61	3,79	3,95	4,19	4,39	4,58	4,76	4,95	5,20

Tabela 4.10. Valorile pH-ului soluţiilor tampon după Britton şi Welford [24] (la diferite temperaturi)

100 ml KH_2PO_4 0,2 M neutralizat cu x ml NaOH 0,2 n

x	25° C	53°C	75°C
10	6,21	6,20	6,20
20	6,64	6,62	6,62
30	6,98	6,98	6,98
40	7,40	7,38	7,38
50	9,26	9,16	9,00
60	11,06	10,68	10,36
70	11,45	10,99	10,66
80	11,68	11,18	10,84
90	11,7	11,33	10,95
100	12,02	11,44	11,04

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4.10 (*continuare*)

100 ml acid citric 0,2 M neutralizat cu x ml NaOH 0,2 n

x	25°C	53°C	75°C
0	2,12	2,14	2,14
5	2,43	2,44	2,44
10	2,70	2,70	2,70
15	2,93	2,93	2,93
20	3,15	3,15	3,15
25	3,37	3,37	3,37
30	3,59	3,60	3,60
40	4,05	4,05	4,06
45	4,27	4,27	4,28
50	4,44	4,46	4,47
55	4,64	4,65	4,67
60	4,85	4,87	4,88
70	5,25	5,32	5,36
80	5,67	5,75	5,83
90	6,14	6,24	6,33
95	6,50	6,61	6,71

100 ml acid boric 0,2 M neutralizat cu x ml NaOH 0,2 n, la diferite temperaturi

x	25°C	53°C	75°C
5	7,47	7,44	7,37
10	7,89	7,81	7,74
15	8,15	8,05	7,98
20	8,38	8,27	8,14
25	8,55	8,42	8,31
30	8,69	8,55	8,45
35	8,85	8,67	8,56
40	8,97	8,77	8,66
50	9,18	8,97	8,86
60	9,37	9,18	9,04
70	9,59	9,39	9,23
80	9,81	9,62	9,47
90	10,14	9,91	9,75
95	10,40	10,16	9,93

Prideaux și Ward [9] au indicat utilizarea unui amestec de acid fosforic, acid fenil-acetic și acid boric în concentrații de 0,04 M. Prin neutralizarea acestui amestec în diferite proporții cu soluție de NaOH 0,2 n se obțin soluții cu diferite valori *p*H indicate în tabela 4.11.

Curbele de titrare ale celor cinci grupe acide ale amestecului se suprapun în așa fel, încît *p*H-ul variază aproape liniar cu cantitatea de hidroxid alcalin adăugată între *p*H 2 și 12 (fig. 4.3).

În mod asemănător, Britton și Robinson [10] indică utilizarea unui amestec conținînd cîte 0,02857 mol acid dietilbarbituric (veronal), acid citric, fosfat monopotasic, acid boric și acid clorhidric.

Scanned with OKEN Scanner

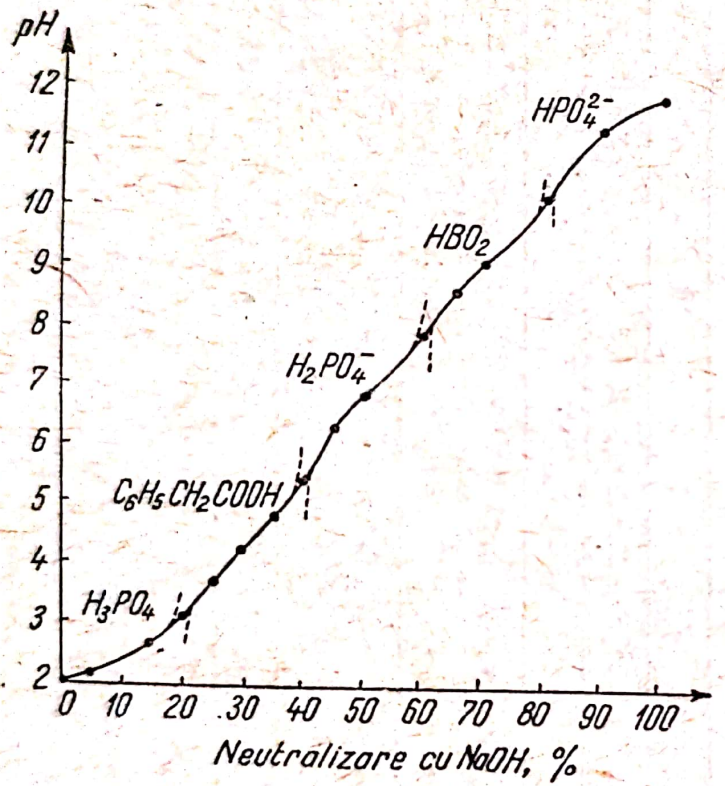


Fig. 4.3. Curba de neutralizare a amestecului tampon Prideaux-Ward cu NaOH 0,2 m.

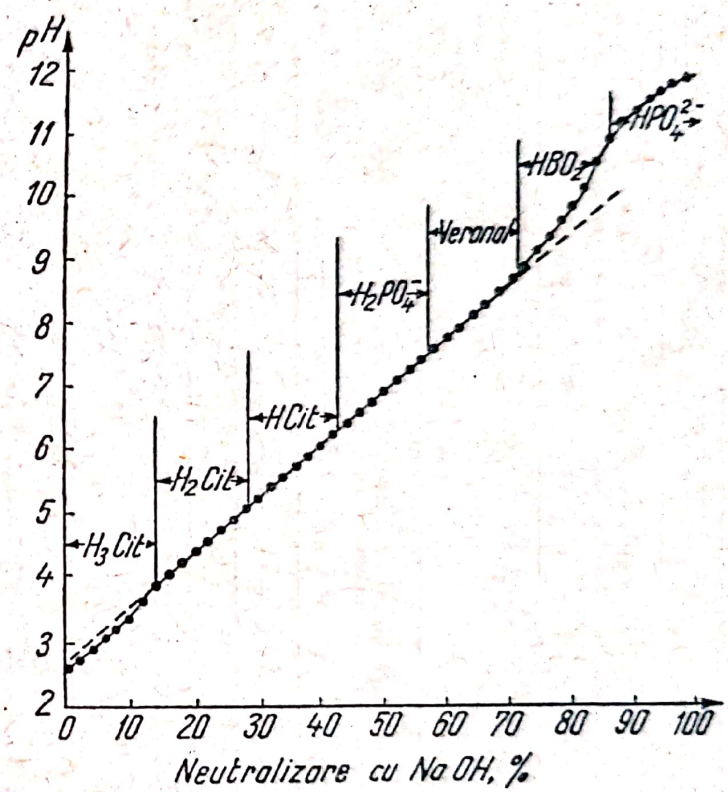


Fig. 4.4. Curba de neutralizare a amestecului tampon Britton-Robinson cu NaOH 0,2 m.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4.11. Neutralizarea soluției tampon Prideaux-Ward [9]

100 ml soluție tampon neutralizată cu x ml NaOH 0,2 n, la temperatura camerei

x	0	2,5	5	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0
pH	1,81	1,91	1,98	2,10	2,21	2,38	2,55	2,84	3,05	3,38	3,75
x	27,5	30,0	32,5	35,0	37,5	40,0	42,5	45,0	47,5	50,0	
pH	3,92	4,22	4,33	4,65	4,92	5,43	6,02	6,33	6,59	6,79	
x	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0	72,5	75,0	
pH	6,99	7,24	7,51	7,95	8,35	8,68	8,90	9,10	9,36	9,58	
x	77,5	80,0	82,5	85,0	87,5	90,0	92,5	95,0	97,5	100	
pH	9,93	10,33	10,81	11,12	11,13	11,47	11,64	11,75	11,4	11,94	

Prin neutralizarea acestui amestec acid cu NaOH 0,2 m în diferite proporții se obțin soluții cu diferite valori ale pH-ului indicate în tabela 4.12 și în curba din fig. 4.4.

Tabela 4.12. Neutralizarea soluției tampon Britton-Robinson [10]

100 ml soluție tampon neutralizată cu x ml NaOH 0,2 n, la temperatura camerei

x	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
pH	2,40	2,55	2,73	2,98	3,12	3,35	3,57	3,80	4,02	4,21
x	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38
pH	4,4	4,57	4,75	4,91	5,08	5,25	5,40	5,57	5,70	5,91
x	40	42	46	50	54	58	62	66	70	74
pH	6,10	6,28	6,62	6,94	7,30	7,66	7,98	8,35	8,76	9,20
x	78	80	84	88	90	92	94	96	98	100
pH	9,65	9,88	10,63	11,23	11,44	11,60	11,75	11,5	11,94	12,02

D. Soluții tampon etalon

1. Generalități

Soluțiile tampon indicate anterior sînt utilizate îndeosebi pentru reglarea pH-ului unei soluții în diferite scopuri.

Alte soluții tampon, al căror pH este cunoscut cu multă exactitate, sînt folosite pentru etalonarea pH-metrelor. Aceste soluții se numesc *soluții tampon etalon* sau *soluții standard*.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizarea soluţiilor tampon etalon se face în celule de tipul:

(Pt) H_2 sau sticlă	soluţie tampon etalon (S)	KCl (soluţie saturată)	electrod de calomel (0,1 m sau saturat)	(4.39)

a căror t.e.m. (E_S) se poate scrie în modul următor:

$$E_S = e^{\circ\prime} + e_j - \frac{2{,}3026\,RT}{\mathfrak{F}} \lg (m_{H^+} f_{H^+})_S \qquad (4.40)$$

în care $e^{\circ\prime}$ este potenţialul standard aparent al electrodului de referinţă, e_j este potenţialul la joncţiunea lichid-lichid, iar celelalte mărimi au semnificaţiile obişnuite. Suma $e^{\circ\prime}+e_j$ reprezintă *potenţialul standard* al electrodului de referinţă în celula respectivă, de tipul (4.39). Dacă produsul $m_{H^+} f_{H^+}$ este cunoscut cu exactitate pentru soluţia tampon etalon (S), relaţia (4.40) permite calcularea sumei $e^{\circ\prime}+e_j$.

Dacă în celula (4.39) se înlocuieşte soluţia tampon S cu o soluţie cu un pH necunoscut ($p\mathrm{H}_X$), relaţia (4.40) devine:

$$E_X = e^{\circ\prime} + e_j - \frac{2{,}3026\,RT}{\mathfrak{F}} \lg (m_{H^+} f_{H^+})_X \qquad (4.41)$$

Considerînd suma $e^{\circ\prime}+e_j$ constantă, din ecuaţiile (4.40) şi (4.41) se obţine:

$$p\mathrm{H}_X = p\mathrm{H}_S + \frac{(E_X - E_S)\,\mathfrak{F}}{2{,}3026\,RT}. \qquad (4.42)$$

Relaţia (4.42) permite deci calcularea pH-ului unei soluţii necunoscute (X), prin măsurarea tensiunii electromotoare a unei celule de tipul (4.39), în prezenţa unei soluţii tampon etalon (S) şi apoi în prezenţa soluţiei cu pH necunoscut (X). Prima parte a operaţiei este, de fapt, o etalonare a celulei, mai precis o măsurare a potenţialului standard al celulei ($e^{\circ\prime}+e_j$). La această etalonare a celulei de tipul (4.39), potenţialul standard $e^{\circ\prime}+e_j$ se consideră invariabil.

Potenţialul standard al electrodului de referinţă nu îşi menţine întotdeauna valoarea constantă, deşi uneori variaţiile sînt destul de mici. Acest dezavantaj se evită prin repetarea operaţiei de etalonare înaintea unei serii de determinări.

În ce priveşte potenţialul la joncţiunea lichid-lichid se poate considera valoarea acestuia practic constantă în domeniul de pH cuprins între 2, 3 şi 11,5, cu condiţia ca soluţiile (X) şi (S) să fie soluţii apoase ale unor molecule simple.

Este evident că folosirea justă a ecuaţiei (4.42) necesită una sau mai multe soluţii etalon cu valori pH bine cunoscute.

Valorile pH obţinute prin această metodă, devenită clasică, satisfac în mare măsură cerinţele legate de urmărirea şi reglarea proceselor tehnologice, cum şi ale multor lucrări experimentale de laborator.

În realitate, condiţiile impuse pentru ca potenţialul la joncţiunea lichid-lichid să rămînă constant nu pot fi îndeplinite şi controlate decît în puţine cazuri. De cele mai multe ori nu este cunoscută compoziţia soluţiilor care trebuie măsurate; deci nu este cunoscută

Scanned with OKEN Scanner

tăria ionică a acestor soluţii. Aşa cum s-a arătat în Cap. 3, potenţialul la joncţiunea lichid-lichid depinde nu numai de activitatea ionilor de hidrogen în straturile de tranziţie, dar şi de tăria ionică a celor două soluţii. În general, pentru valabilitatea în primă aproximaţie a relaţiei (4.42), tăria ionică a soluţiei de analizat nu trebuie să depăşească valoarea de 0,1.

În afară de aceste dezavantaje, o problemă dificilă rămîne totuşi cunoaşterea exactă a activităţii ionilor de hidrogen în soluţiile etalon. Acest dezavantaj rezultă din imposibilitatea unei definiri precise din punct de vedere termodinamic a coeficienţilor de activitate ai ionilor de hidrogen în soluţiile etalon.

Ţinînd seamă de aceste considerente rezultă că valorile pH obţinute cu ajutorul relaţiei (4.42) nu au un sens precis din punctul de vedere al proprietăţilor fundamentale, termodinamice, ale soluţiilor.

Cu toate că nu este cunoscută o metodă exactă de calcul al coeficienţilor individuali de activitate în soluţiile etalon, se pot stabili totuşi scări convenţionale de pH prin definirea într-un mod convenabil a valorilor f_{H^+} în soluţiile etalon.

În majoritatea ţărilor este adoptată astăzi metoda de calcul al pH-ului soluţiilor etalon după Bates [11]. În această metodă se utilizează celule fără joncţiune lichid-lichid de tipul:

$$(Pt)H_2 \mid \text{soluţie } S,\ KCl(m) \mid AgCl \mid Ag \qquad (4.43)$$

Potenţialul electrodului de referinţă a acestei celule este cunoscut cu exactitate în domeniul de temperatură cuprins între 0 şi 95°C. Prin urmare se poate obţine, cu o precizie foarte bună, mărimea:

$$-\lg(c_{H^+}f_{H^+}f_{Cl^-}) = \frac{(E-e^\circ)\mathfrak{F}}{2{,}3026\ RT} + \lg c_{Cl^-}. \qquad (4.44)$$

Se procedează apoi la o operaţie arbitrară, şi anume la determinarea coeficientului individual de activitate al ionului Cl^-, pentru a se putea deduce apoi valoarea $c_{H^+}f_{H^+}$:

$$pH(s) = -\lg c_{H^+}f_{H^+} = -\lg (c_{H^+}f_{H^+}f_{Cl^-}) + \lg f_{Cl^-} \qquad (4.45)$$

În scopul efectuării acestei operaţii au fost luate în consideraţie numeroase evaluări convenabile ale coeficienţilor individuali de activitate ionică [12]. Astfel, dacă soluţiile sînt foarte diluate, ordinul de mărime al coeficientului de activitate ionică poate fi dedus din ecuaţia Debye-Hückel. La tării ionice de 0,1 şi mai mari devine, însă, evident efectul specific al dimensiunilor şi naturii chimice a ionilor şi, totodată, trebuie să se ţină seamă şi de influenţa solvaţilor asupra proprietăţilor mediului.

În limitele unor concentraţii moderate, coeficienţii de activitate ai ionului Cl^- pot fi definiţi şi pe baza coeficientului mediu de activitate al clorurii de potasiu sau al acidului clorhidric în soluţie, care sînt măsurabili experimental. Este preferabil ca aceşti coeficienţi medii de activitate să fie determinaţi în soluţia tampon care este măsurată. Aceste valori sînt însă, de obicei, necunoscute, iar uneori sînt greu sau chiar imposibil de obţinut.

În orice caz, modul în care coeficientul de activitate al ionului de Cl^- variază cu tăria ionică între limitele 0 şi 0,1 se apropie foarte mult de comportarea definită prin ecuaţia Debye-Hückel în forma

Scanned with OKEN Scanner

ei de primă aproximaţie (v. pag 36):

$$-\lg f_{Cl^-} = \frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^\circ\sqrt{\mu}} \cdot \qquad (4.46)$$

Trebuie amintit că, în cazul electroliţilor uni-univalenţi, coeficienţii de activitate pot fi calculaţi cu ecuaţia Debye-Hückel satisfăcător numai pînă la o tărie ionică de 0,1. Pentru aceşti electroliţi, în condiţiile indicate, parametrul dimensional al ionilor este cuprins între 3 şi 6 Å.

În fig. 4.5 sînt reprezentate valorile *p*H-ului unei soluţii tampon în funcţie de molalitatea ftalatului, calculate cu diferite valori ale coeficientului de activitate al ionului Cl^-, obţinute după diferite ipoteze.

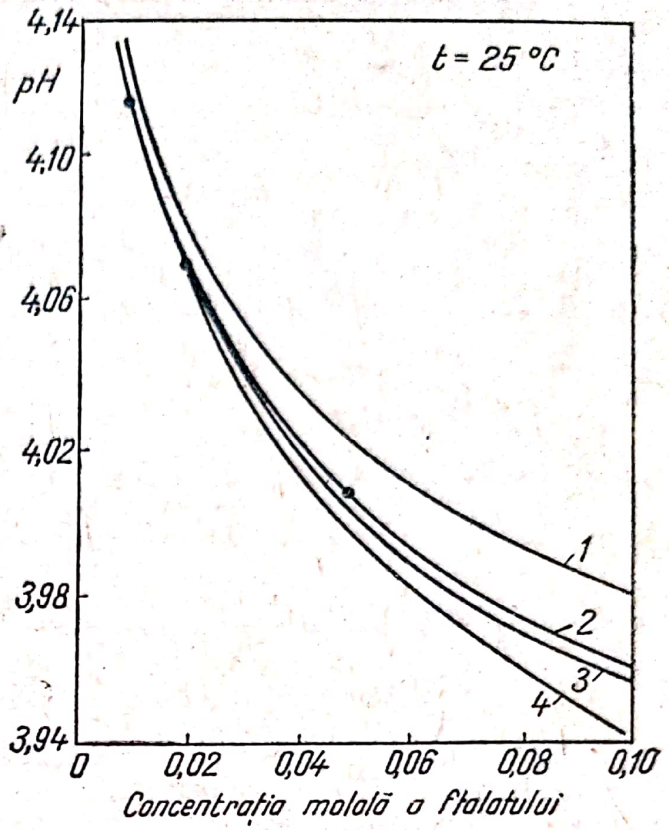


Fig. 4.5. Variaţia *p*H-ului soluţiilor tampon de ftalat acid de potasiu în funcţie de concentraţia molală:
1 — după ecuaţia Debye-Hückel, $a_i^\circ = 8$Å;
2 — cu $f_{\pm HCl}$; *3* — cu $f_{\pm KCl}$; *4* — după ecuaţia Debye-Hückel, $a_i^\circ = 3$Å.

Cum rezultă din această figură, soluţiilor tampon cu concentraţii de 0,1 m sau mai mici li se poate atribui o valoare $pH_{(s)}$ *medie* (punctele negre) care nu este în contradicţie, în măsură apreciabilă, cu nici una dintre aşa-numitele convenţii convenabile de calcul al coeficienţilor de activitate al ionului Cl^-. Cu toate acestea, determinarea *p*H-ului acestor soluţii are un caracter de oarecare imprecizie.

Soluţiile tampon utilizate drept etalon de *p*H sînt, în general, suficient de diluate, iar valorile *p*H sînt cunoscute, în cazul cel mai defavorabil, cu o precizie de $\pm 0{,}01$ unităţi de *p*H.

Recent a fost indicată de Maronny o nouă metodă, probabil mai sigură, de determinare a *p*H-ului soluţiilor tampon [13]. În această metodă se utilizează acelaşi tip de celule fără joncţiune (4.43), ca şi în metoda Bates, însă coeficientul individual de activitate al ionului Cl^- nu se determină prin calcul, ci cu ajutorul celulelor electrolitice cu electrozi de amalgam de potasiu (v. pag. 39).

În cazul celulei (4.43), se poate scrie:

$$pH = \frac{E - e^\circ}{0{,}05915} + \lg[Cl^-] + \lg f_{Cl^-} \qquad (4.47)$$

în care E este t.e.m. a celulei, iar celelalte notaţii au semnificaţiile cunoscute. Ţinînd seamă de expresia coeficientului individual de activitate al ionului de Cl^-, dată de relaţia (4.46), se obţine:

$$pH = \frac{E_{II} - 2E - e^\circ - e_K^\circ}{0{,}11831} + \frac{1}{2}\lg[Cl^-] - \frac{1}{2}\lg[K^+] \qquad (4.48)$$

Scanned with OKEN Scanner

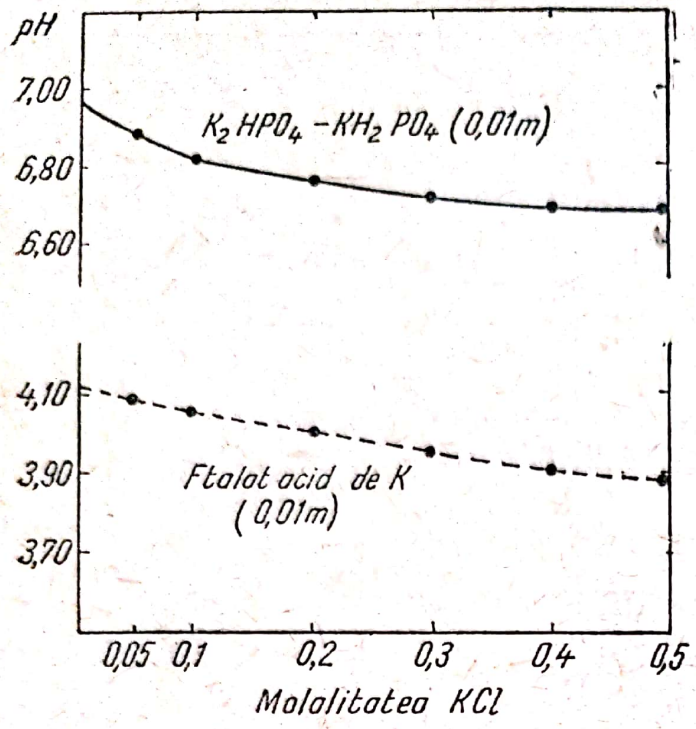


Fig. 4.6. Variaţia *p*H-ului în funcţie de molalitatea KCl pentru soluţiile tampon de $K_2HPO_4 - KH_2PO_4$ 0,01 m (curba continuă) şi de ftalat acid de potasiu 0,01 m (curba întreruptă).

(semnificaţiile notaţiilor din această relaţie sînt date la pag. 38—39). Determinînd *p*H-ul la aceeaşi concentraţie de electrolit tampon, însă la concentraţii variabile de clorură de potasiu, se pot extrapola rezultatele pentru valoarea zero a concentraţiei de clorură de potasiu. În acest mod se poate obţine valoarea *p*H-ului soluţiei tampon pure în absenţa clorurii de potasiu. Utilizarea unui electrod de amalgam de potasiu necesită o concentraţie minimă de clorură de potasiu (de circa 0,05 m), deoarece acest electrod, chiar de tipul picător sau în jet, prezintă o reproductibilitate mică sub această concentraţie. Această condiţie produce o oarecare dificultate la extrapolarea valorii *p*H pentru concentraţia de clorură de potasiu egală cu zero. Totuşi, curba $pH - m_{KCl}$ fiind o parabolă, punctul de intersecţie a curbei cu axa *p*H poate fi determinat şi de relaţia:

$$pH = am + bm^2 + c, \qquad (4.49)$$

unde m este concentraţia molală a KCl în celula (4.43), iar a, b, c sînt constante. Cunoscînd *p*H-ul la trei valori apropiate de 0,05 ale lui m a celulei (4.43), se calculează constantele a, b, c, dintre care c reprezintă tocmai valoarea pH_0 (valoarea *p*H-ului la concentraţia clorurii de potasiu egală cu zero).

În fig. 4.6 este reprezentată variaţia *p*H-ului în funcţie de molalitatea clorurii de potasiu pentru soluţiile $K_2H_2PO_4 - KH_2PO_4$ (0,01 m) [13] — curba continuă —, şi pentru soluţiile de ftalat acid de potasiu (0,01 m) — curba întreruptă [14]. În continuare se dau constantele a, b, c pentru prima serie de soluţii:

m	a	b	$c(=pH_0)$
0,01	−1,83	4,333	6,958

Metoda Maronny de determinare a *p*H-ului soluţiilor standard, bazată pe determinarea experimentală a coeficienţilor de activitate ai ionilor, ar putea constitui baza unei scări unice de *p*H.

Unii autori [15] recomandă etalonarea celulelor de determinare a *p*H-ului pe baza cunoaşterii potenţialelor standard fixe. În primul rînd, electrozii de referinţă de calomel (mai comod de utilizat) nu se remarcă printr-o reproductibilitate prea bună, ceea ce se verifică,

Scanned with OKEN Scanner

în special, la tipurile de electrozi mici, de imersie. În al doilea rînd, potenţialele electrozilor de sticlă din comerţ pot varia destul de mult, iar potenţialele de asimetrie pot prezenta fluctuaţii de la o zi la alta. La acestea se adaugă, desigur, variaţiile potenţialelor la joncţiunea lichid-lichid. Pe lîngă toate acestea, *p*H-metrele se etalonează, de obicei, în vederea citirii directe în unităţi de *p*H. Aceste considerente au făcut ca, în majoritatea ţărilor, să se adopte standardizarea prin soluţii tampon etalon şi nu prin potenţiale standard fixe.

În cele ce urmează se prezintă soluţiile tampon standard, mai importante, care au căpătat o largă utilizare pentru măsurarea *p*H-ului.

2. Soluţii tampon standard uzuale

a. Soluţia de tetroxalat de potasiu 0,05 m. Această soluţie a fost propusă pentru prima dată de Hitchcock şi Taylor [16], care indică o valoare a *p*H-ului de 1,480 pentru soluţia 0,1 m de tetroxalat de potasiu, $KH_3(C_2O_4)_2.2H_2O$. Pentru soluţiile 0,05 m şi 0,1 m de tetroxalat, măsurate prin metoda Bates, au fost obţinute valorile $pH_S = 1{,}68 \pm 0{,}01$, la 25°C, şi, respectiv, $1{,}52 \pm 0{,}01$ [17].

Soluţia standard de tetroxalat (0,05 m) are o capacitate de tamponare mare ($i = 0{,}07$ mol pe unitatea *p*H) şi un coeficient de temperatură foarte mic ($i_t = +0{,}001$ unităţi pe grad). Soluţia de tetroxalat are însă un indice de diluţie relativ mare ($\Delta pH_{1/2} = +0{,}19$), ceea ce constituie un inconvenient, mai ales dacă se ţine seamă de faptul că tetroxalatul de potasiu cu compoziţia teoretică $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ este foarte greu de obţinut şi de păstrat. Totuşi, variaţia *p*H-ului datorită unor diferenţe mici de concentraţie nu depăşeşte în nici un caz $\pm 0{,}01$ unităţi de *p*H.

Se recomandă întotdeauna mai multe recristalizări din apă a sării solide, înainte de prepararea soluţiei.

b. *Soluţia saturată de tartrat acid de potasiu.* Valoarea *p*H-ului acestei soluţii, determinată prin medoda lui Bates, este de $3{,}56 \pm \pm 0{,}01$ [18]. Soluţia saturată de tartrat acid de potasiu se obţine foarte uşor prin agitarea unei cantităţi suficiente de sare solidă în apă. La 25°C se obţine o soluţie cu concentraţia de 0,034 m, cu un indice de diluţie foarte mic ($\Delta pH_{1/2} = 0{,}05$). O eroare de 10% în concentraţia soluţiei de tartrat acid de potasiu modifică *p*H-ul cu circa 0,01 unităţi, ceea ce arată că nu sînt necesare precauţiuni prea mari la prepararea soluţiei în ce priveşte asigurarea deplină a saturaţiei. În tabela 4.13 sînt prezentate valorile *p*H-ului soluţiilor de tartrat acid de potasiu la diferite concentraţii şi temperaturi.

c. *Soluţia de ftalat acid de potasiu (0,01—0,05 m).* Această soluţie este cea mai răspîndită şi a fost adoptată drept standard în majoritatea ţărilor. *p*H-ul soluţiilor tampon de ftalat acid de potasiu a fost cercetat amănunţit de mai mulţi autori [14, 20—22]. Valorile *p*H-ului adoptate pentru soluţiile standard 0,05 m şi 0,01 m sînt, respectiv, de $4{,}01 \pm 0{,}01$ unităţi şi $4{,}12 \pm 0{,}01$ unităţi de *p*H, la 25°C. Soluţiile standard de ftalat au o capacitate de tamponare mai mică decît a altor soluţii tampon ($i = 0{,}016$); în schimb, indicele de diluţie şi coeficientul de temperatură ($\Delta pH_{1/2} = +0{,}05$ şi, respectiv, $i_t = 0{,}0012$) fac ca aceste soluţii să fie printre cele mai corespunzătoare standarde de *p*H. Se recomandă ca soluţiile de ftalat să fie ferite de eventuale impurificări cu baze şi cu acizi.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4.13. Valorile *p*H-ului soluțiilor de tartrat acid de potasiu [1,19]

t, °C	Soluție saturată la 25°C	0,03 m	0,02 m	0,01 m
0	—	—	—	3,710
5	—	—	—	3,690
10	—	—	3,624	3,671
15	—	—	3,610	3,655
20	—	—	3,598	3,647
25	3,558	3,564	3,590	3,637
30	3,552	3,558	3,584	3,633
35	3,548	3,554	3,583	3,628
40	3,546	3,553	3,579	3,630
45	3,547	3,557	3,586	3,634
50	3,549	3,561	3,592	3,640
55	3,556	3,568	3,597	3,646
60	3,563	3,574	3,606	3,564

Tabela 4.14. Valorile *p*H-ului soluțiilor de ftalat acid de potasiu [23,24]

t, °C	0,002 m	0,005 m	0,01 m	0,02 m	0,05 m	0,1 m
0	4,255	4,171	4,122	4,076	4,006	3,956
5	4,334	4,165	4,115	4,0169	3,999	3,949
10	4,245	1,162	4,112	4,069	3,996	3,945
15	4,244	4,161	4,111	4,065	3,997	3,944
20	4,246	4,163	4,113	4,067	4,000	3,945
25	4,249	4,167	4,117	4,070	4,008	3,948
30	4,255	4,173	4,124	4,076	4,016	3,953
35	4,263	4,182	4,133	4,086	4,024	3,962
40	4,273	4,193	4,144	4,097	4,035	3,972
45	4,286	4,206	4,157	4,111	4,047	3,985
50	4,301	4,222	4,174	4,127	4,063	4,000
55	4,318	4,240	4,192	4,145	4,080	4,018
60	4,337	4,260	4,212	4,165	4,095	4,037

Tabela 4.15. Datele necesare preparării soluțiilor standard de ftalat acid de potasiu [24]

Molalitatea soluției tampon	Conținutul de sare g sare la 1000 g apă	Densitatea soluției la 20°C	Densitatea soluției la 25°C	Conținutul de sare g/l	
				20°C	25°C
0,002	0,4084	0,99842	0,99725	0,4076	0,4071
0,005	1,0211	0,99871	0,99753	1,0187	1,0175
0,01	2,0422	0,99919	0,99799	2,0364	2,0339
0,02	4,0844	1,00014	0,99892	4,0683	4,0633
0,05	10,2108	1,00295	1,00171	10,1374	10,1249
0,1	20,4216	1,00750	1,00616	20,1630	20,1362

Scanned with OKEN Scanner

Soluţiile de ftalat sînt reduse de hidrogenul gazos în prezenţa negrului de platină, fapt care determină ca, la măsurarea *p*H-ului acestor soluţii sau la utilizarea lor în celule cu electrod de hidrogen, să se folosească depuneri de negru de paladiu, care sînt mai puţin active. În tabela 4.14 sînt date valorile *p*H-ului soluţiilor de ftalat acid de potasiu la diferite concentraţii şi temperaturi, iar în tabela 4.15 se prezintă datele necesare preparării acestor soluţii.

d. *Soluţii tampon de fosfaţi.* 1) Soluţia de KH_2PO_4 (0,025 m) + + Na_2HPO_4 (0,025 m). Valoarea *p*H-ului acestei soluţii standard, măsurată prin metoda Bates, este de 6,86±0,01 unităţi la 25°C [1]. Caracteristicile acestei soluţii tampon sînt: indicele de tamponare $i=0{,}029$; indicele de diluţie $\Delta pH_{1/2}=+0{,}08$; coeficientul de temperatură $i_t=-0{,}0028$. Aceste caracteristici îi dau calităţile celor mai corespunzătoare soluţii tampon standard.

2) Soluţia de KH_2PO_4 (0,008695 m) + NaH_2PO_4 (0,03043 m). Această soluţie tampon, propusă recent [1], prezintă următoarele caracteristici: indicele de tamponare $i=0{,}016$; indicele de diluţie $\Delta pH_{1/2}=+0{,}07$; coeficientul de temperatură $i_t=-0{,}0028$.

e. *Soluţia tampon de borax* ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 0,01 m. Valoarea *p*H-ului acestei soluţii, măsurată prin metoda Bates, este de 9,18± ±0,01 unităţi, la 25°C [1]. Soluţiile tampon de borax absorb bioxidul de carbon din atmosferă. Astfel, *p*H-ul soluţiei 0,01 m de borax se modifică cu 0,001 unităţi, cînd soluţia absoarbe 0,2% bioxid de carbon. De aceea, soluţia se păstrează într-un vas bine închis. Caracteristicile acestei soluţii tampon sînt următoarele: indicele de tamponare $i=0{,}02$; indicele de diluţie $\Delta pH_{1/2}=+0{,}01$; coeficientul de temperatură $i_t=0{,}0082$, În tabela 4.16 sînt date valorile *p*H-ului soluţiilor de borax la diferite concentraţii şi temperaturi [23].

f. *Soluţia de hidroxid de calciu saturată.* *p*H-ul acestei soluţii, măsurat prin metoda Bates, este de 12,45±0,01, la 25°C. Caracteristicile ei sînt următoarele: indicele de tamponare $i=0{,}09$; indicele de diluţie $\Delta pH_{1/2}=-0{,}28$; coeficientul de temperatură $i_t=-0{,}033$.

Tabela 4.16. Valorile *p*H-ului soluţiilor tampon de borax, [23], la diferite concentraţii şi temperaturi

°C	0,01 m	0,025 m	0,05 m
0	9,465	9,460	9,512
5	9,392	9,394	9,434
10	9,332	9,334	9,362
15	9,277	9,274	9,305
20	9,228	9,221	9,247
25	9,180	9,172	9,196
30	9,140	9,134	9,152
35	9,101	9,099	9,109
40	9,069	9,066	9,069
45	9,038	9,031	9,037
50	9,010	9,003	9,008
55	8,981	8,980	8,980
60	8,981	8,956	8,956

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4.17. Caracteristicile unor soluții tampon standard [1]

Soluția	Substanța tampon și conținutul la litru, g	Molalitatea	Molaritatea	Densitatea (la 25°C)	$\Delta pH_{1/2}$	ΔpH[1])	i	i_t
I (tetroxalat)	$KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$; 12,61	0,05	0,04962	1,0032	+0,186	−0,0028	0,070	+0,001
II (tartrat)	$KHC_4H_4O_6$; saturat la 25°C	0,034	0,034	1,0036	+0,049	−0,0003	0,027	−0,0014
III (ftalat)	$KHC_8H_4O_4$; 10,12	0,05	0,04958	1,0017	+0,052	−0,0009	0,016	+0,0012
IV (fosfat)	KH_2PO_4; 3,39	0,025	0,02490	1,0028	+0,089	−0,0006	0,029	−0,0028
	Na_2HPO_4; 3,53	0,025	0,02490					
V (fosfat)	KH_2PO_4; 1,179	0,008695	0,008665	1,0020	+0,07	−0,0005	0,016	−0,0028
	Na_2HPO_4; 4,30	0,03043	0,03032					
VI (borax)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; 3,80	0,01	0,009971	0,9996	+0,01	−0,0001	0,020	−0,0082
VII (hidroxid de calciu)	$Ca(OH)_2$: saturat la 25°C	0,0202	0,0202	0,9991	−0,28	+0,0014	0,090	−0,033

[1]) $\Delta pH = pH$ (Soluție molară) $- pH$ (Soluție molală)

Scanned with OKEN Scanner

Cele şapte soluţii tampon standard descrise anterior constituie, de fapt, baza scării de *p*H adoptată de birourile naţionale de standarde din aproape întreaga lume. În tabela 4.17 sînt centralizate caracteristicile celor şapte soluţii tampon standard (v. şi tabela 4.2).

3. Obţinerea şi purificarea cîtorva substanţe utilizate la prepararea soluţiilor tampon

a. *Ftalatul acid de potasiu* ($C_6H_4<^{COOK}_{COOH}$). Această substanţă se obţine introducînd 85 g acid ortoftalic (sau cantitatea corespunzătoare de anhidridă ftalică purificată prin resublimare) într-o soluţie care conţine 60 g hidroxid de potasiu p.a. necarbonatat. Se adaugă apoi acid ftalic, în cantităţi mici, pînă cînd soluţia devine slab alcalină, după care se adaugă din nou acid ftalic, în cantitate egală cu cea folosită. Soluţia obţinută se încălzeşte pînă la fierbere, se filtrează fierbinte şi, prin răcire, se separă cristalele de ftalat acid de potasiu. După 2—3 recristalizări din apă, sarea se usucă la 110—120°C. Se recomandă ca recristalizările să se facă la temperaturi de peste 35°C, deoarece sub această temperatură produsul cristalin poate să mai conţină ftalat neutru de potasiu şi acid ftalic [25, 26]. Ftalatul acid de potasiu mai poate fi obţinut şi din carbonat de potasiu şi acid ftalic în cantităţi echivalente, după care se adaugă, ca şi mai înainte, aceeaşi cantitate de acid ftalic. Se recomandă ca, înainte de folosirea ftalatului acid de potasiu, să se verifice compoziţia acestuia printr-o titrare cu hidroxid alcalin în prezenţă de fenolftaleină ca indicator. Masa moleculară a ftalatului acid de potasiu este 204,2.

b. *Boraxul* ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Boraxul de puritate p.a., procurat din comerţ, trebuie recristalizat de 3—4 ori din apă la temperatură sub 50°C şi uscat într-un exsicator cu clorură de sodiu. Puritatea este verificată prin titrare cu acid în prezenţă de roşu metil. Masa moleculară a boraxului este 382,0.

c. *Fosfatul monopotasic* (KH_2PO_4). Fosfatul monopotasic de puritate p.a. este recristalizat de trei ori din apă şi apoi este uscat la 110°C. Masa moleculară a lui este 136,1.

d. *Fosfatul monosodic* (NaH_2PO_4). Fosfatul monosodic este greu de obţinut, din cauza cantităţii variabile de apă de cristalizare pe care poate să o conţină. De aceea trebuie evitată utilizarea acestei substanţe la prepararea soluţiilor tampon.

e. *Fosfatul disodic* ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$). Fosfatul disodic din comerţ nu conţine, adeseori, exact două molecule de apă; de aceea este întotdeauna necesar ca, înainte de folosire, să fie recristalizat de 3—4 ori din apă şi uscat într-un exsicator cu clorură de calciu, pînă la greutate constantă. După recristalizare, fosfatul disodic obţinut ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) poate fi transformat în $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ prin încălzire pe baia de apă, pînă cînd sarea se dizolvă în propria sa apă de cristalizare şi apoi, mai departe, prin încălzire pînă la sec. Reziduul obţinut este păstrat apoi în exsicator, pe clorură de calciu, pînă la greutate constantă. Păstrarea în aer a dihidratului trebuie evitată, din cauza posibilităţii de transformare în heptahidrat. Această transformare are loc mai ales în aer cu o umezeală relativă de 55%.

Scanned with OKEN Scanner

Produsul obţinut poate fi titrat cu acid clorhidric la fosfat monosodic, în prezenţă de metiloranj sau de albastru bromfenol ca indicator.

f. *Acidul boric* (H_3BO_3). Acidul boric din comerţ, de puritate p.a., este recristalizat din apă de două ori şi apoi este uscat sub vid, pe plăci poroase, într-un exsicator. Trebuie evitată încălzirea acidului boric, deoarece se poate transforma parţial în acid metaboric (HBO_2). Puritatea produsului obţinut se verifică prin titrare cu hidroxid alcalin, în prezenţă de gluconat de calciu [27]. Masa moleculară a acidului boric este 62,0.

g. *Acidul citric* ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$). Acidul citric din comerţ, de puritate p.a., este recristalizat de două ori din apă şi uscat la greutate constantă într-un exsicator cu bromură de sodiu. Masa moleculară a acidului citric este 210.

h. *Citratul monopotasic* ($C_6H_7O_7K \cdot H_2O$). Citratul monopotasic se poate prepara dizolvînd 420 g acid citric în 150 ml apă caldă şi adăugînd, în porţiuni mici, 138,2 g carbonat de potasiu anhidru. După încetarea degajării de bioxid de carbon, soluţia este încălzită la fierbere şi este filtrată fierbinte. Prin răcire se obţin cristale de citrat monopotasic, care sînt spălate cu apă rece. După 2—3 recristalizări din apă, produsul se usucă la trompă şi apoi într-un exsicator cu bromură de sodiu. Încălzit în aer la 70—80°C, citratul monopotasic pierde apa de cristalizare. Forma anhidră poate fi păstrată în flacoane bine închise. Compoziţia hidratului şi a formei anhidre poate fi verificată prin titrare cu hidroxizi, în prezenţa fenolftaleinei ca indicator. Masa moleculară a monohidratului este 248,0, iar a citratului anhidru, 230,0.

i. *Glicina* ($H_2N—CH_2—COOH$). Glicina trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: o soluţie 10% de glicină în apă trebuie să fie limpede şi să nu precipite cu azotat de bariu. Cenuşa rămasă de la 5 g glicină nu trebuie să depăşească 2 mg. Azotul total, determinat prin metoda Kjeldahl [28], trebuie să fie 18,67%. Masa moleculară a glicinei este 75,05.

j. *Carbonatul de sodiu.* Carbonatul de sodiu poate fi obţinut prin încălzirea oxalatului de sodiu sau a bicarbonatului de sodiu (Sörensen), timp de o oră, la 350°C. Sarea anhidră obţinută se hidratează foarte repede în aer şi, de aceea, trebuie păstrată în flacoane bine închise şi, eventual, într-un exsicator cu clorură de calciu. Puritatea se verifică prin titrare obişnuită cu acid clorhidric. Prin încălzire peste 300°C, produsul nu trebuie să piardă din greutate mai mult decît 0,1%. Masa moleculară a carbonatului de sodiu este 106,0.

Soluţiile de acid clorhidric şi hidroxid alcalin lipsite de bioxid de carbon sînt obţinute prin metodele obişnuite, folosite în analiza volumetrică [27].

Bibliografie

1. Bates R. G., J. Research Natl. Bur. Standards, **66** a **2**, 179 (1962).
2. Greeley R. S., Analytical Chemistry, **32**, 1717 (1960).
3. Guggenheim E. A., Phil. Mag., **7**, 22, 983 (1936).
4. Gibson R. E., Loeffler D. H., Trans. Am. Geophys., Union, 503 (1941).

Scanned with OKEN Scanner

5. Clark W. M., The determination of hydrogen ions, Baltimore 1928.
6. Sörensen S. P. L., Biochem. Z., **21**, 141 (1909); **22**, 352 (1909).
7. Palitzsch S., Biochem. Z., **70**, 333 (1915).
8. Kolthoff I. M., Vleeschhouwer J. J., Biochem. Z., **179**, 410 (1926); **183**, 444 (1922).
9. Prideaux E. B. R., Ward A. T., J. Chem. Soc., **125**, 426 (1924).
10. Britton H. T. S., Robinson R. A., J. Chem. Soc., 458 (1931); 1456 (1931).
11. Bates R. G., Chem., Reviews, **42**, 1 (1948).
12. Измаилов Н., Электрохимия растворов, Изд. Харьковского Университета Харьков, 1959.
13. Maronny G., Electrochim. Acta., **2**, 326 (1960).
14. Popa Gr., Luca C., Enea O., Z. phys, Chem. (1964) (sub tipar).
15. Sörensen S. P. L., Linderström-Lang., K. J. Gen. Physiol., **8**, 543, (1927).
16. Hitchcock D. I., Taylor A. C., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1812 (1937); **60**, 2710 (1938).
17. Bates R. G., Chimia, **14**, 111 (1960).
18. Bates R. G., Bower V. E., Miller K. G., Smith E. R., J. Research Natl. Bur. Standards, **47**, 433 (1951).
19. Bates R. G., Compt. rend. 15 th Conf. I.U.P., A. Chem., Amsterdam, 118 (1949), citat din H. Britton., Hydrogen Ions. Chapman-Hall Ltd. London 331 (1955).
20. Hamer W. J., Acree S. F., J. Research Natl. Bur. Standards, **32**, 215 (1944).
21. Bates R. G., Electrometric *p*H Determination., Champan and Hall, New-York, **80** (1954).
22. Bates R. G., Analyst, **77**, 653 (1952).
23. Manov G. G., DeLollis N. J., Lindvall P. W., Acree S. F., J. Research. Natl. Bur. Standards, **36**, 543, 552, 1721 (1946).
24. Britton H., Hydrogen Ions. Champan and Hall, London 1955, p, 334.
25. Dodge I., J. Ind. Eng. Chem., **7**, 29 (1915).
26. Clark W. M., Lubs H. A., J. Bact., **2**, 1, 191 (1917).
27. Liteanu C., Chimia analitică cantitativă. Volumetria, Bucureşti, Editura tehnică, 1959, pag. 157.
28. Albert F., Greff C., Analiza chimică organică, Bucureşti, Editura Tehnică, 1962.

Scanned with OKEN Scanner

5 Electrozi folosiţi în măsurările de *p*H

După cum s-a arătat în capitolele anterioare, valoarea *p*H „practică" sau „experimentală" se defineşte prin relaţia:

$$pH = pH_S + \frac{(E - E_S)\,\mathfrak{F}}{2{,}3026\,RT}, \qquad (5.1)$$

în care E_S şi E reprezintă t.e.m. a unei celule de măsurare a *p*H-ului, de construcţie obişnuită, în care se introduce întîi soluţia etalon cu *p*H cunoscut (pH_S) şi apoi soluţia cu *p*H necunoscut. O astfel de celulă poate fi reprezentată astfel:

electrod indicator al activităţii ionilor de hidrogen	soluţie cu *p*H necunoscut	KCl soluţie saturată	electrod de referinţă

(5.2)

Evident că prin această metodă se obţine, de fapt, o diferenţă de *p*H în comparaţie cu o valoare a *p*H-ului determinată anterior foarte precis (pH_S). Condiţia de lucru este ca potenţialul electrodului de referinţă să rămînă constant în timpul celor două măsurări. Majoritatea electrozilor de referinţă îndeplinesc această condiţie. Metoda nu ţine seamă de variaţia potenţialului la joncţiunea lichid-lichid atunci cînd soluţia etalon este înlocuită cu soluţia de măsurat. O corecţie a rezultatelor, din acest punct de vedere, este, însă, practic, imposibil de făcut în mod satisfăcător. De aceea, erorile datorite variaţiei potenţialelor la joncţiunea lichid-lichid sînt neglijate în măsurările curente de *p*H. Totuşi, în cazul soluţiilor cu un *p*H mai mic decît 2 sau mai mare decît 10, aceste erori pot deveni importante. Pentru o măsurare cît mai precisă este necesar ca soluţia etalon aleasă să aibă o valoare a *p*H-ului şi o tărie ionică cît mai apropiate de a soluţiei de măsurat. Desigur, această condiţie este destul de greu de realizat în practică, cu atît mai mult cu cît uneori nu este cunoscută nici compoziţia soluţiilor de măsurat.

Drept electrozi indicatori ai activităţii ionilor de hidrogen sînt utilizaţi frecvent electrozii de sticlă; totuşi, unele avantaje, în anu-

Scanned with OKEN Scanner

mite cazuri, prezintă şi electrozii indicatori de chinhidronă şi de antimoniu. Se menţionează că electrodul etalon pentru toate măsurările de *p*H este electrodul de hidrogen. Acest electrod este utilizat, însă, numai la măsurările de precizie cu caracter de cercetare, deoarece în măsurările curente prezintă unele greutăţi experimentale.

Electrozii de referinţă utilizaţi în cele mai multe cazuri sînt electrodul de calomel şi electrodul de clorură de argint. În situaţii speciale sînt utilizaţi şi alţi electrozi de referinţă. În cele ce urmează vor fi prezentaţi aceşti electrozi arătîndu-se, pentru fiecare, principiile de funcţionare, caracteristicile, tipurile mai des utilizate, modul de confecţionare şi domeniile de utilizare.

A. Electrozi indicatori ai activităţii ionilor de hidrogen

1. Electrodul de hidrogen

Datorită faptului că majoritatea *p*H-metrelor din comerţ sînt prevăzute cu electrozi de sticlă, adeseori se omite faptul că electrodul de hidrogen este, în realitate, etalonul primar al tuturor măsurărilor de *p*H. Toţi electrozii utilizaţi practic ca indicatori ai activităţii ionilor de hidrogen sînt etalonaţi şi verificaţi faţă de electrodul de hidrogen. De asemenea, *p*H-ul soluţiilor tampon etalon sînt bazate pe tensiunea electromotoare a celulelor care conţin electrozi de hidrogen.

a. *Generalităţi.* Electrodul de hidrogen constă dintr-o placă de platină pe care s-a depus electrolitic un strat foarte subţire de platină, de paladiu sau de iridiu fin divizat (negru de platină, de paladiu etc.). Acest electrod este cufundat în soluţia de măsurat, prin care barbotează hidrogen gazos foarte pur, astfel ca suprafaţa electrodului şi soluţia să fie în permanenţă saturate cu gaz.

Reacţia care decurge pe electrodul de platină, care are rolul de catalizator, este următoarea:

$$H^+ + e \rightleftarrows \frac{1}{2} H\ (g,\ 1\ At) \qquad (5.3)$$

Acţiunea catalitică este mai puternică la electrozii acoperiţi cu negru de platină, în comparaţie cu depunerile celorlalte metale platinice, folosite în acest scop. Din această cauză, electrozii de platină sînt preferaţi în majoritatea măsurărilor. Electrodul de platină poate cataliza, însă, reacţii de reducere ale componentelor soluţiei de măsurat şi, în acest caz, se preferă un electrod mai puţin activ cum este, de exemplu, cel de paladiu [1].

Grosimea şi caracterul depunerii electrolitice de negru de platină sau de negru de paladiu nu influenţează rezultatele obţinute în măsurările de *p*H [2]. În majoritatea cazurilor se obţine acelaşi rezultat cu electrozi acoperiţi cu depuneri cenuşii abia vizibile, sau cu suprafeţe de un negru intens. Trebuie evitate, însă, straturi prea groase de platină, deoarece acestea dau o inerţie electrodului în ce priveşte atingerea potenţialului său de echilibru. De asemenea, straturi groase de negru de platină pot favoriza procese de reducere catalitică a unor substanţe prezente în soluţia de măsurat [3].

Scanned with OKEN Scanner

b. *Electrodul de hidrogen ca electrod indicator al activității ionilor de hidrogen.* În absența unor reacții secundare ireversibile, indicațiile electrodului de hidrogen, față de ionii de hidrogen, sînt prin definiție considerate exacte.

Ca potențial primar de referință se consideră potențialul electrodului de hidrogen într-o soluție de ioni de hidrogen cu activitatea egală cu unitatea, la o presiune a gazului de o atmosferă. Acesta este potențialul standard al electrodului de hidrogen.

Aplicînd ecuația lui Nernst la reacția (5.3), se obține:

$$e_H = e_H^\circ - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{H^+} \qquad (5.4)$$

în care e_H este potențialul electrodului de hidrogen, e_H° este potențialul standard al electrodului de hidrogen, căruia i se atribuie prin convenție valoarea zero (celelalte notații avînd semnificațiile obișnuite). Deci se poate scrie:

$$e_H = -\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{H^+} = -\frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg a_{H^+} \qquad (5.5)$$

De asemenea, potențialul de electrod (e_H), stabilit prin convenția de la Stockholm [4], și tensiunea reversibilă de electrod (U_H), recomandată prin convenția C.I.T.C.E.* [5], sînt identice.

Variația potențialului electrodului de hidrogen cu pH-ul, dedusă din relația (5.5), va fi:

$$\frac{de_H}{dp\mathrm{H}} = -\frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}}. \qquad (5.6)$$

Termenul $\frac{de_H}{dp\mathrm{H}}$ se numește *sensibilitatea electrodului* de hidrogen sau *răspunsul teoretic la* pH și are valoarea — 0,0592 V/pH, la 25°C.

Evident, potențialul electrodului de hidrogen devine mai negativ pe măsură ce pH-ul se mărește. De asemenea, potențialul electrodului de hidrogen devine mai negativ pe măsură ce presiunea hidrogenului gazos crește. De aceea, pentru ca valorile pH măsurate cu electrodul de hidrogen să fie corecte este necesar ca atît E cît și E_S din relația (5.1) să fie măsurate la aceeași presiune parțială a hidrogenului gazos. Din această cauză, potențialul electrodului de hidrogen este raportat totdeauna la presiunea standard de o atmosferă. Dacă măsurările se efectuează la alte valori ale presiunii, tensiunile electromotoare măsurate sînt corectate cu ajutorul formulei:

$$\Delta E = \frac{2{,}3026\ RT}{2\ \mathfrak{F}} \lg \frac{760}{p_{H_2}}, \qquad (5.7)$$

în care p_{H_2} reprezintă presiunea parțială a hidrogenului dată de relația:

$$p_{H_2} = p - p_{H_2O} \qquad (5.8)$$

În această relație, p reprezintă presiunea atmosferică în momentul efectuării măsurării, iar p_{H_2O} este presiunea de vapori a soluției.

---

* Comisia internațională de termodinamică și cinetică electrochimică.

Scanned with OKEN Scanner

În general, presiunea de vapori pentru soluțiile diluate este considerată egală cu presiunea de vapori a dizolvantului, de exemplu apa.

În măsurările mai precise este necesar să se ia în considerație și presiunea hidrostatică în punctul în care hidrogenul pătrunde în soluție, deoarece se poate produce o suprasaturare persistentă în hidrogen gazos. Este vorba de așa-numitul *efect de adîncime*, observat pentru prima dată de Hills și Ives [6].

Dacă se ține seamă de efectul de adîncime, expresia presiunii parțiale a hidrogenului (5.8) devine:

$$p_{H_2} = p - p_{H_2O} + \frac{0{,}4\ h}{13{,}6}, \qquad (5.9)$$

unde h este distanța dintre punctul de intrare a hidrogenului și suprafața soluției (în milimetri). Constantele 0,4 și 13,6 (la 25°C), care caracterizează fenomenul de suprasaturare a soluției cu hidrogen gazos, depind de temperatură. Astfel, pentru o adîncime h egală cu 50 mm, eroarea, în ce privește valoarea tensiunii electromotoare, neluîndu-se în considerație efectul de adîncime, este de 0,03 mV la temperatura camerei și de circa 0,2 mV, la 95°C.

Electrodul de hidrogen, împreună cu un electrod de referință de calomel sau de clorură de argint, constituie electrodul negativ al celulei electrolitice la toate valorile normale ale *p*H-ului. De aici rezultă că tensiunea electromotoare crește la mărirea presiunii, iar corecțiile date de relația (5.7) trebuie adăugate la tensiunea electromotoare măsurată.

În tabela 12 din Anexă sînt date corecțiile ΔE, în milivolți, ale t.e.m. măsurate în celulele cu electrozi de hidrogen pentru presiuni cuprinse între 720 și 775 mm Hg, la temperaturi între 0 și 95°C. Aceste valori sînt calculate cu formulele (5.7) și (5.8).

c. *Reacții secundare*. Numeroase substanțe reacționează ireversibil în prezența electrodului de platină-hidrogen, influențînd sensibilitatea acestuia față de concentrația ionilor de hidrogen. În general nu este admisă prezența în soluție a agenților oxidanți, cum sînt, de exemplu: azotații în mediu acid, clorații, cromații, permanganații, și ionii de fier (III). Numeroși compuși organici aromatici prezenți în soluție pot fi reduși de hidrogenul gazos în contact cu negrul de platină. În mod analog, compușii organici nesaturați, sulfurile, bioxidul de sulf suferă unele transformări chimice în contact cu electrodul de hidrogen. Cianurile, sărurile de plumb, de cadmiu, sărurile de taliu (I), cum și cationii metalelor mai nobile decît hidrogenul, de exemplu: cuprul, argintul, mercurul, suferă reacții de reducere și dau depuneri pe suprafața electrodului, distrugîndu-i activitatea. Acțiunea dăunătoare a halogenilor crește în ordinea iod, brom, fluor, clor. O descriere detaliată a reacțiilor secundare la utilizarea electrodului de hidrogen este dată în cartea lui Britton [7].

Din cauza prezenței substanțelor dăunătoare în soluție, măsurările de t.e.m. devin nereproductibile. Adeseori, t.e.m. a celulei nu poate ajunge la o valoare constantă și variază în funcție de debitul hidrogenului gazos sau de agitarea soluției. Inconvenientele provocate de majoritatea substanțelor menționate mai sus pot fi uneori atenuate sau îndepărtate prin utilizarea unor straturi foarte subțiri de negru de platină sau, mai bine, prin înlocuirea platinei cu depuneri de paladiu.

Scanned with OKEN Scanner

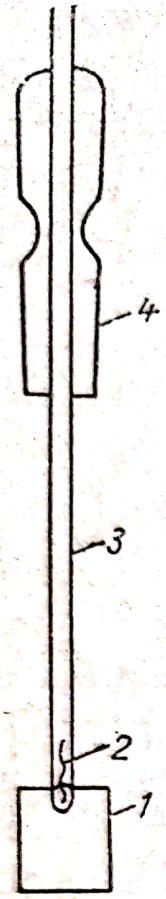


Fig. 5.1. Electrod de platină.

d. Confecționarea electrodului de hidrogen. Electrodul de hidrogen este alcătuit dintr-o placă de platină metalică *1* (fig. 5.1), cu grosimea de aproximativ 0,125 mm și suprafața de 0,5—1 cm^2, sudată la o sîrmă de platină *2*, cu diametrul de 0,5—1 mm și cu lungimea de 1 cm. Această piesă metalică este fixată etanș la un tub de sticlă *3*, cu diametrul interior de 3—4 mm, sudat la dopul șlefuit *4*, care permite fixarea electrodului în celula de măsurare.

Sudura între sîrmă și placa de platină se face prin încălzire la incandescență pe o placă de azbest a celor două piese, cu ajutorul unei flăcări mici de oxigen. O lovitură scurtă de ciocan este uneori necesară pentru sudarea celor două piese incandescente. Piesa metalică se fixează etanș în tubul de sticlă, la flacăra de oxigen, astfel încît sudura metalică să fie inclusă în tubul de sticlă. Electrodul de platină astfel obținut este curățit foarte bine prin scufundare într-o soluție preparată din trei părți acid clorhidric concentrat, o parte acid azotic concentrat și patru părți apă. Apoi electrodul este spălat cu apă distilată. Se recomandă ca, după spălare, electrodul să stea în apă distilată timp de 12 ore. După curățirea perfectă a suprafeței electrodului, pe acesta se depune electrolitic un strat fin de negru de platină. În acest scop, electrodul este folosit drept catod la electroliza unei soluții de circa 3% acid hexacloroplatinic ($H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$), timp de 1—2 min, la o densitate de curent catodic de 50—100 mA/cm^2. Drept anod se utilizează un electrod de platină de aceeași formă și mărime cu catodul. De obicei se platinează concomitent doi electrozi, prin schimbarea alternativă a sensului curentului.

Soluția electrolitului de platinare se prepară prin dizolvarea a 3 g acid hexacloroplatinic în 100 ml apă distilată. În lipsa acidului hexacloroplatinic, acesta poate fi preparat plecînd de la platină metalică (deșeuri de la prepararea electrodului de platină). În acest scop se spală 1,5 g platină metalică în acid azotic concentrat și apoi se dizolvă în cîțiva mililitri de apă regală. Soluția de acid hexacloroplatinic obținută se evaporă pe baie de apă și reziduul se reia cu 10—20 ml acid clorhidric concentrat. Se evaporă din nou și se repetă această operație de cîteva ori. Reziduul final de acid hexacloroplatinic se dizolvă în 100 ml apă distilată. La soluția de acid hexacloroplatinic astfel preparată se adaugă, de obicei, 80 mg acetat de plumb [$Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$]. Soluția trebuie să fie perfect clară.

Pentru acoperirea electrozilor cu negru de paladiu se utilizează ca electrolit o soluție 2% clorură de paladiu (I) în acid clorhidric 1 n. Această soluție se poate obține, fie prin dizolvarea a 2 g clorură de paladiu (I) în 100 ml acid clorhidric 1 n, fie prin dizolvarea anodică a unei plăci de paladiu metalic în acid clorhidric 12 n, cu o densitate de curent de 500—800 mA/dm^2. După dizolvarea a circa 1 g paladiu, electroliza se întrerupe și soluția se evaporă pe baie de apă pînă la un volum de 10 ml. Se diluează apoi cu apă distilată pînă la un volum de 100 ml. Se recomandă să se adauge 80 mg acetat de plumb, ca și în cazul electrolitului de acid hexacloroplatinic.

Scanned with OKEN Scanner

După depunerea stratului de platină sau de paladiu, electrozii trebuie spălaţi foarte bine cu un jet de apă distilată, de preferinţă chiar în celula de electroliză, după care se saturează cu hidrogen, prin electroliză, într-o soluţie 0,5 m acid sulfuric, timp de 10 min. Această operaţie are şi scopul de a reduce clorul care, eventual, a fost absorbit de electrod în timpul electrolizei. După saturare, electrozii sînt spălaţi cu apă distilată saturată cu hidrogen şi se păstrează în vase (care au forma reprezentată în fig.5.2), în care se găseşte apă distilată de asemenea saturată cu hidrogen.

Electrozii de platină platinaţi sau paladaţi nu trebuie păstraţi în contact cu aerul. De asemenea, trebuie evitată uscarea lor, care duce la pierderea activităţii catalitice. Păstraţi în condiţiile indicate mai sus, aceşti electrozi îşi menţin activitatea timp de 10—20 de zile, după care stratul metalic depus trebuie reînnoit. Pentru aceasta se îndepărtează stratul de metal de culoare neagră, prin introducerea electrodului într-o soluţie caldă, formată din trei părţi acid clorhidric concentrat, o parte acid azotic concentrat şi patru părţi apă. După o spălare atentă cu apă, pe electrod se poate depune din nou platină sau paladiu.

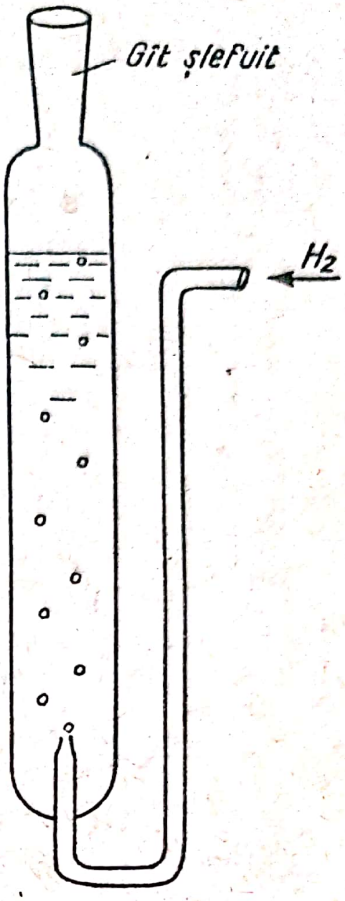


Fig. 5.2. Vase pentru păstrat electrozi de platină.

e. *Purificarea hidrogenului*. Potenţialul electrodului de hidrogen este foarte sensibil faţă de urmele de oxigen şi de bioxid de carbon care se pot găsi în hidrogenul gazos; de aceea, acest gaz trebuie purificat cu atenţie, înainte de a fi introdus în celula de măsurat.

Hidrogenul necesar se obţine, de obicei, prin electroliza unei soluţii de hidroxid alcalin sau se foloseşte hidrogen de butelie.

Hidrogenul electrolitic se obţine în laborator într-o celulă în formă de U (fig. 5.3).

Pentru electroliză se utilizează o soluţie 15—30% hidroxid de potasiu şi electrozi de nichel cu o suprafaţă de 7—8 cm^2. Curentul necesar electrolizei este furnizat de un redresor de 10—15 A. Prin reglarea curentului care trece prin electrolizor se poate regla implicit debitul de hidrogen gazos format la catod şi care iese prin tubul *1*. Ramura *2*, în care se află catodul, este închisă etanş cu dopul de cauciuc *4*. Catodul trebuie introdus adînc în soluţie, deoarece în timpul electrolizei, din cauza presiunii gazului format, nivelul lichidului poate coborî destul de mult (Δh). Adeseori se utilizează un al doilea catod, aşezat în partea inferioară a ramurii *3*, care are rolul de a împiedica difuzarea în ramura *2* a oxigenului format la anod. Hidrogenul obţinut pe această cale este foarte pur; totuşi, pentru măsurări foarte precise este necesară încă o purificare de urmele de oxigen, de bioxid de carbon şi de vapori de apă.

Hidrogenul de butelie conţine întotdeauna urme de oxigen, de bioxid de carbon, de azot şi de vapori de apă. Purificarea hidrogenului gazos, fie provenit din electroliză, fie provenit din butelie, se face într-o instalaţie în care gazul este trecut succesiv:

Scanned with OKEN Scanner

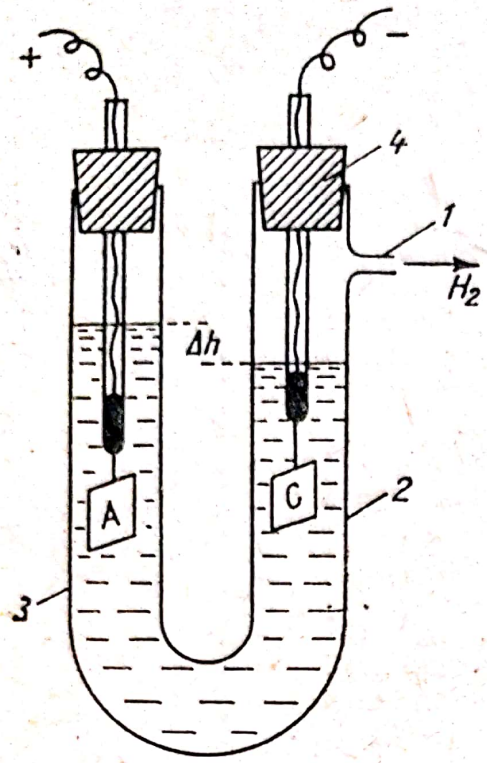


Fig. 5.3. Electrolizor pentru obținerea hidrogenului.

— peste azbest paladat, încălzit la 400—500°C, într-un cuptor electric orizontal, care are rolul de catalizator al reacției dintre oxigen și hidrogen, cu formare de vapori de apă;

— printr-o soluție 40% de hidroxid de potasiu, care reține urmele de bioxid de carbon;

— printr-o soluție alcalină de pirogalol, care reține urmele de oxigen care, eventual, nu au intrat în reacția catalitică;

— peste silicagel sau pentoxid de fosfor, care absoarbe vaporii de apă conținuți de hidrogenul gazos;

— prin soluția de analizat, care asigură saturarea gazului cu vaporii soluției de analizat. Saturatorul trebuie să fie termostatat la aceeași temperatură cu celula electrolitică de lucru.

În vasele spălătoare se introduc bile de sticlă cu diametrul de 2—3 mm, care asigură o suprafață mai mare a soluției și determină ca bulele de gaz să parcurgă un drum mai lung cu o viteză mai mică.

f. *Tipuri de electrozi de hidrogen.* Electrodul obișnuit de hidrogen (fig. 5.4) este format dintr-o celulă de sticlă prevăzută cu orificiile de intrare *1* și de evacuare *2* a hidrogenului gazos. Celula se închide cu un dop prin care trece electrodul de platină-platinată *3*, și este legată printr-un tub lateral cu puntea electrolitică *4*.

Electrodul de hidrogen de imersie (fig. 5.5, *a*) descris de Hildebrand [8], permite determinarea *p*H-ului în vase deschise. Hidrogenul gazos pătrunde prin orificiul *1* și este evacuat prin orificiile *2*. Electrodul de platină poate fi format dintr-o placă sau dintr-o sîrmă de platină platinată.

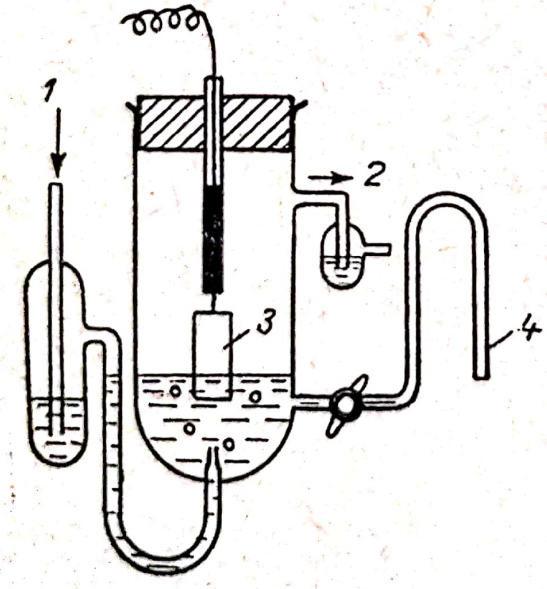


Fig. 5.4. Electrod de hidrogen.

Electrodul de hidrogen tip Perley [9] (fig. 5.5, *b*) este, de fapt, un electrod de imersie introdus într-o eprubetă care conține soluția de analizat. În dopul eprubetei *1* se găsește un orificiu de evacuare a hidrogenului gazos. Eprubeta *1*, avînd în partea sa inferioară o porțiune poroasă *2*, este introdusă într-un pahar cu soluție saturată de clorură de potasiu, în care se introduce și electrodul de comparație.

Scanned with OKEN Scanner

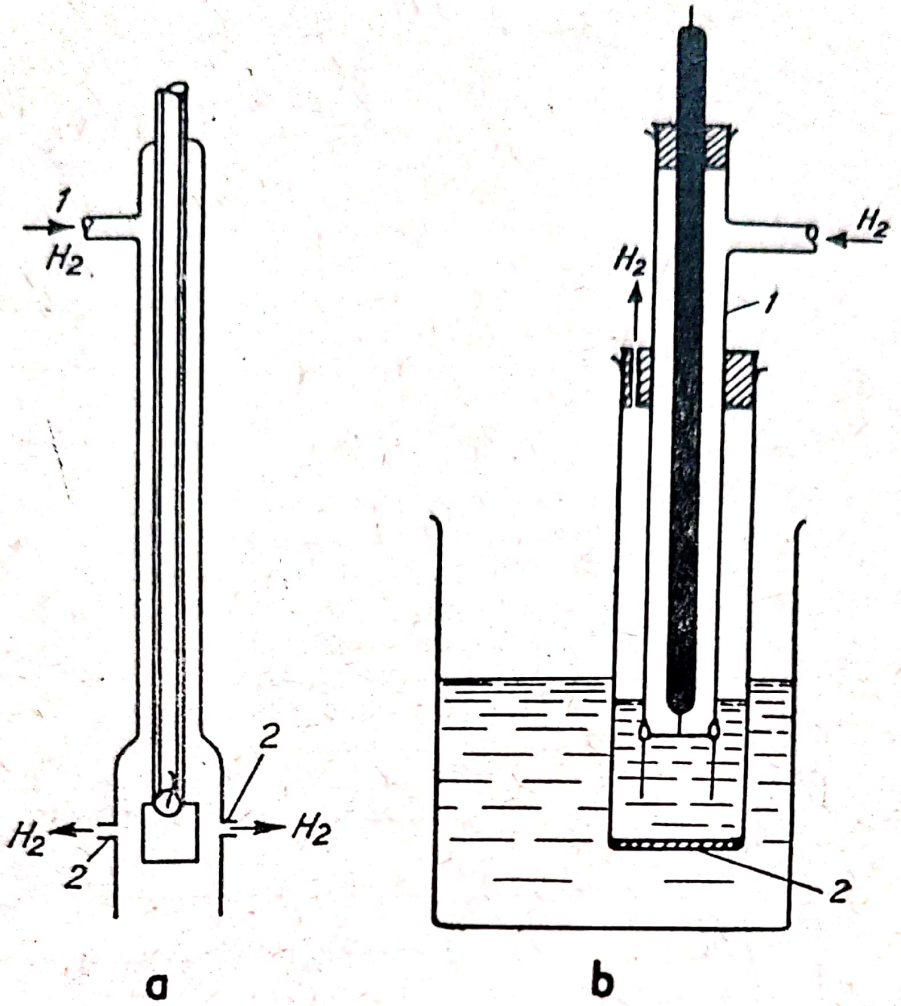


Fig. 5.5. Electrod de hidrogen:
a — tip de imersie; *b* — tip Perley.

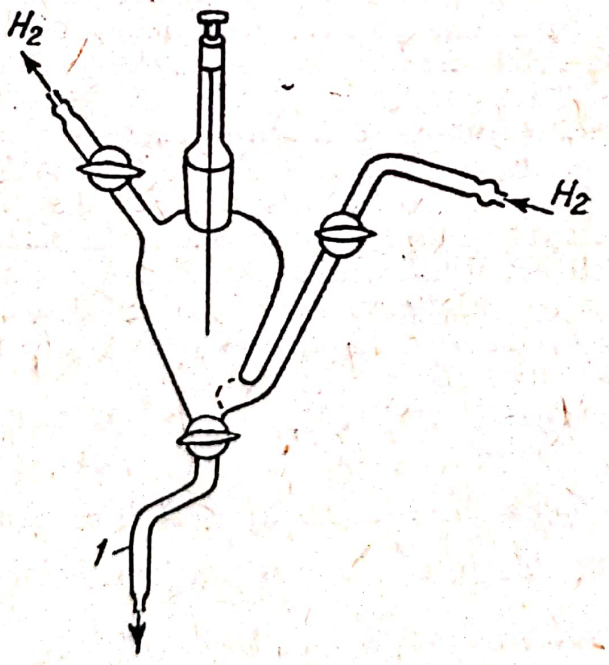


Fig. 5.6. Electrod de hidrogen tip Michaelis.

Scanned with OKEN Scanner

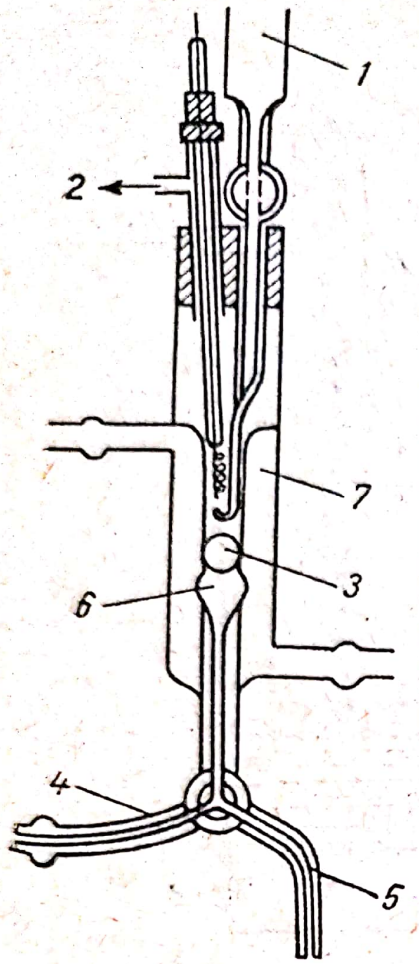


Fig. 5.7. Electrod de hidrogen tip Hitchcock

Electrodul de hidrogen tip Michaelis [10] este prevăzut cu un tub *1* (fig. 5.6) pentru evacuarea soluției, care are și rolul de punte electrolitică.

Electrodul de hidrogen tip Hitchcock [11], reprezentat în fig. 5.7, constă dintr-o spirală de sîrmă de platină platinată, spălată cu hidrogenul gazos introdus prin tubul superior *1* și evacuat prin tubul lateral *2*. La partea inferioară, electrodul are un orificiu *6*, astupat de o bilă de sticlă *3*. Prin tubul *4* se poate introduce soluția saturată de KCl sau de KNO_3, care ajunge pînă la bila de sticlă. Contactul între soluția de analizat din celula electrodului și soluția de KCl sau de KNO_3 se face printr-o peliculă de lichid care se formează între bila de sticlă și pereții orificiului *4*. Soluția de măsurat se evacuează prin tubul *5*. Celula poate fi termostatată prin circularea apei provenite de la un termostat, prin mantaua de sticlă *7*.

În fig. 5.8 sînt reprezentate alte cîteva tipuri de electrozi de hidrogen [12—14].

2. Electrodul de chinhidronă

a. *Generalități.* Electrodul de chinhidronă se bazează pe un proces de oxido-reducere și este format dintr-un electrod inert de platină sau de aur introdus în soluția de măsurat, care a fost saturată în prealabil cu chinhidronă. A fost utilizat, pentru prima dată la determinarea *p*H-ului, de către Biilmann [15]. Electrodul metalic inert, confecționat din sîrmă sau din tablă, trebuie să aibă suprafața lucioasă și înaintea fiecărei utilizări să fie curățit în amestec oxidant cromic. În timpul măsurării, electrodul trebuie să fie în contact cu chinhidrona solidă. Solubilitatea chinhidronei în apă este de 0,0187 mol/l, la 25°C, și de 0,02788 mol/l, la 35°C. La temperaturi cuprinse între 25 și 35°C, chinhidrona dizolvată se disociază în cele două componente din care este compusă (chinonă și hidrochinonă), în proporția de 93%.

b. *Electrodul de chinhidronă ca electrod indicator al activității ionilor de hidrogen.* La dizolvarea chinhidronei în apă se stabilește următorul echilibru:

$$\underset{\text{(solid)}}{Q\cdot H_2Q} \rightleftharpoons \underset{\text{(soluție)}}{Q\cdot H_2Q} \rightleftharpoons \underset{\text{(soluție)}}{Q+H_2Q} \qquad (5.10)$$

(Q = chinonă; H_2Q = hidrochinonă; $Q\cdot H_2Q$ = chinhidronă)

în urma căruia în soluție se vor găsi cantități egale de chinonă și de hidrochinonă.

Chinona în soluție poate suferi, însă, o reacție de oxido-reducere indicată de echilibrul:

$$Q+2e \rightleftharpoons Q^{2-} \qquad (5.11)$$

Scanned with OKEN Scanner

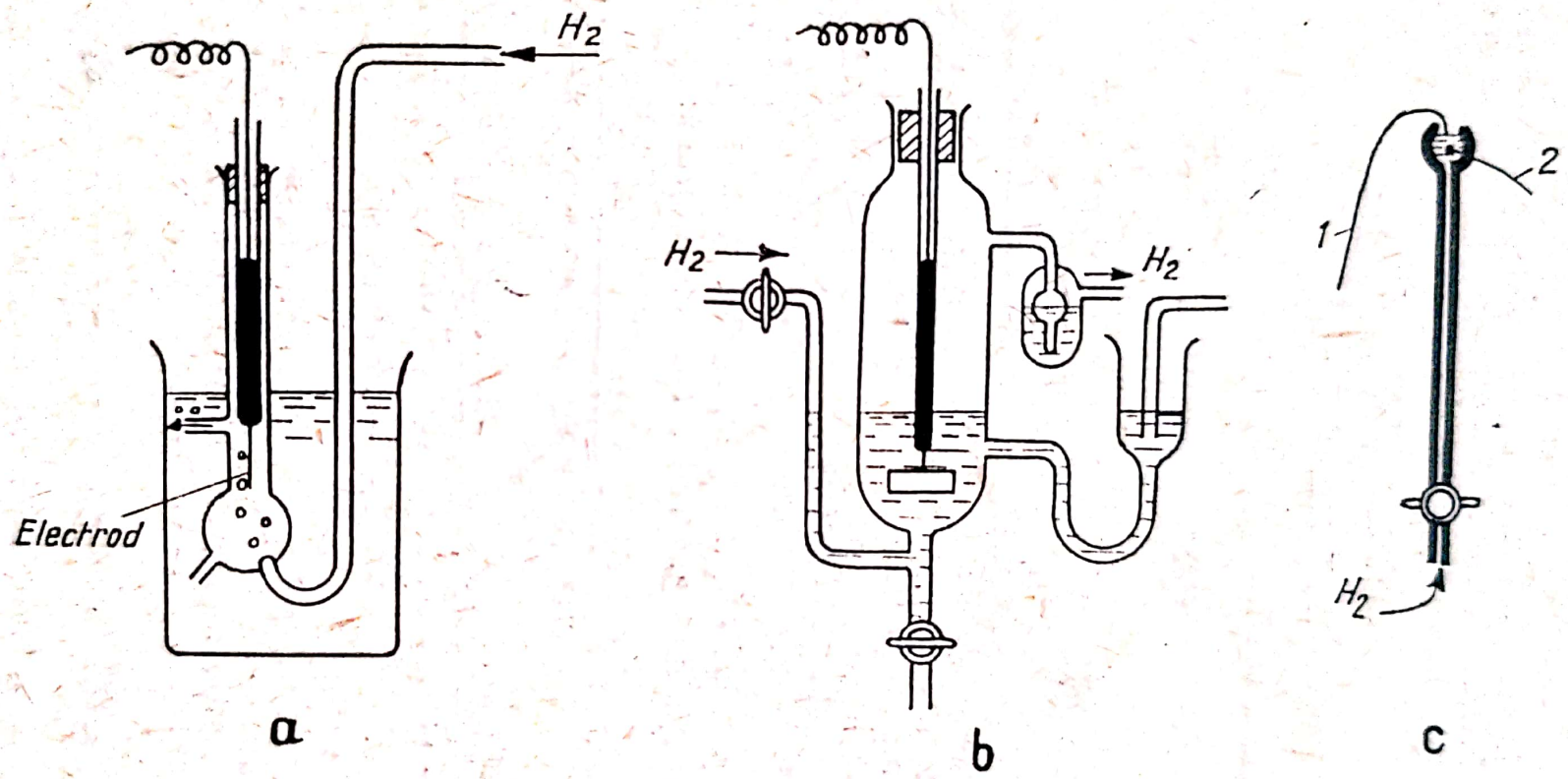


Fig. 5.8. Electrod de hidrogen:
a — tip Lockwood; *b* — tip Lindsey; *c* — tip Fiediani: *1* — punte electrolitică de hîrtie; *2* — electrod.

Electrodul de platină sau de aur, introdus în soluția de chinhidronă, va căpăta un potențial de electrod corespunzător reacției (5.11):

$$e = e_0 + \frac{2{,}3026\ RT}{2\ \mathfrak{F}} \lg \frac{a_{Q^{2-}}}{a_Q} \cdot \qquad (5.12)$$

În același timp, în soluție se mai pot produce și alte reacții care influențează echilibrul (5.11). Astfel, hidrochinona se va disocia parțial după următoarele două reacții:

$$H_2Q \rightleftarrows HQ^- + H^+ \qquad (5.13)$$

$$HQ^- \rightleftarrows Q^{2-} + H^+ \qquad (5.14)$$

Activitatea totală a hidrochinonei va fi în acest caz:

$$a_{H_2Q\ (total)} = a_{H_2Q\ (nedisociat)} + a_{HQ^-} + a_{Q^{2-}} \qquad (5.15)$$

sau

$$a_{H_2Q\ (total)} = \frac{a^2_{H^+}\, a_{Q^{2-}}}{K_1 K_2} + \frac{a_{H^+}\, a_{Q^{2-}}}{K_2} + a_{Q^{2-}} \qquad (5.16)$$

unde K_1 și K_2 sînt constantele de disociere ale hidrochinonei după echilibrele (5.13) și (5.14).

Din relația (5.16) se poate deduce activitatea hidrochinonei disociate $a_{Q^{2-}}$ în modul următor:

$$a_{Q^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{a^2_{H^+} + K_1 \cdot a_{H^+} + K_1 K_2} \cdot a_{H_2Q\ (total)} \cdot \qquad (5.17)$$

Înlocuind pe $a_{Q^{2-}}$ din (5.17) în relația (5.12) se obține o nouă expresie a potențialului electrodului de chinhidronă:

$$e = e^\circ + \frac{2{,}3026\ RT}{2\ \mathfrak{F}} \lg \frac{a_{H_2Q}}{a_Q} \frac{K_1 K_2}{a^2_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2}$$

sau

$$e = e^\circ + \frac{2{,}3026\ RT}{2\ \mathfrak{F}} \lg K_1 K_2 + \frac{2{,}3026\ RT}{2\ \mathfrak{F}} \lg \frac{m_{H_2Q}\, f_{H_2Q}}{m_Q\, f_Q} - \frac{2{,}3026\ RT}{2\ \mathfrak{F}} (\lg a^2_{H^+} + K_1 a_{H^+} + K_1 K_2). \qquad (5.18)$$

În relația (5.18), primii doi termeni din membrul drept sînt constanți, iar al treilea devine egal cu zero în cazul cînd chinona și hidrochinona se găsesc în cantități egale. Constantele K_1 și K_2 au valori de ordinul 10^{-10}, respectiv 10^{-12} și, prin urmare, termenii:

$$\frac{2{,}3026\ RT}{2\ \mathfrak{F}} \lg K_1 a_{H^+} \text{ și } \frac{2{,}3026\ RT}{2\ \mathfrak{F}} \lg K_1 K_2$$

pot fi neglijați, fiind foarte mici. Totodată, al doilea termen se reduce cu ultimul.

Ținînd seamă de acestea, relația (5.18) se reduce la forma:

$$e = e^\circ - \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg a_{H^+} \qquad (5.19)$$

Scanned with OKEN Scanner

Relaţia (5.19) redă, deci, expresia potenţialului electrodului de chinhidronă cînd se consideră activităţile chinonei şi hidrochinonei în soluţii egale. Studii spectrofotometrice [10] au dovedit disocierea în apă a chinhidronei în chinonă şi hidrochinonă şi, totodată, absenţa totală a semichinonei, ceea ce susţine ipoteza egalităţii activităţilor celor două componente ale chinhidronei.

Electrodul de chinhidronă este adeseori considerat drept un electrod de hidrogen în echilibru cu hidrogenul gazos, la presiune foarte joasă, produs de sistemul chinonă-hidrochinonă. Această ipoteză nu este însă unanim admisă, mai ales în ce priveşte mecanismul procesului de electrod; totuşi, în acest mod se poate explica faptul că electrodul de chinhidronă este mult mai puţin negativ decît electrodul de hidrogen. Este vorba, deci, de un agent reducător mai slab.

Relaţia (5.19) arată că potenţialul de electrod devine mai negativ, pe măsură ce concentraţia ionilor de hidrogen în soluţie descreşte. La valori $p\mathrm{H} < 7{,}7$, electrodul de chinhidronă este pozitiv faţă de electrodul saturat de calomel. Valorile E şi E_S din relaţia (5.1) vor fi deci pozitive.

Ecuaţia (5.19) arată, de asemenea, că sensibilitatea unui electrod de chinhidronă, faţă de concentraţia ionilor de hidrogen, este identică cu a electrodului de hidrogen. În acelaşi mod ca şi la acesta din urmă, răspunsul teoretic la $p\mathrm{H}$ va fi $-2{,}3026\,\frac{RT}{\mathfrak{F}}$ V, adică $-0{,}0592$ V (la 25°C) pentru o variaţie a $p\mathrm{H}$-ului egală cu unitatea. Evident că acest paralelism între cei doi electrozi se manifestă numai în condiţiile în care raportul $\frac{m_{\mathrm{H_2Q}}\, f_{\mathrm{H_2Q}}}{m_{\mathrm{Q}}\, f_{\mathrm{Q}}}$ este egal cu unitatea.

Uneori sînt folosiţi şi electrozi de chinhidronă-hidrochinonă ($\mathrm{Q \cdot H_2Q - H_2Q}$) sau chinhidronă-chinonă ($\mathrm{Q \cdot H_2Q - Q}$). În aceste cazuri, soluţia de analizat este saturată în ambele componente. Desigur, schimbarea raportului concentraţiilor celor două componente face necesară introducerea celui de-al doilea termen în ecuaţia (5.18) şi, prin urmare, potenţialul standard al acestor electrozi va avea altă valoare decît cel al electrodului simplu de chinhidronă.

Potenţialele acestor trei electrozi pot fi exprimate prin relaţiile:

$$e_{\mathrm{Q \cdot H_2Q}} = 0{,}69992 - 0{,}05916 \lg a_{\mathrm{H^+}} \quad \text{(pentru 25°C)} \qquad (5.20)$$

$$e_{\mathrm{Q \cdot H_2Q - H_2Q}} = 0{,}6180 - 0{,}05817 \lg a_{\mathrm{H^+}} \quad \text{(pentru 20°C)} \qquad (5.21)$$

$$e_{\mathrm{Q \cdot H_2Q - Q}} = 0{,}7560 - 0{,}05817 \lg a_{\mathrm{H^+}} \quad \text{(pentru 20°C)} \qquad (5.22)$$

Potenţialele standard ale acestor trei electrozi [primii termeni din relaţiile (5.20), (5.21) şi (5.22)] sînt funcţie de temperatură. Variaţia potenţialului standard al electrodului de chinhidronă cu temperatura este dată de relaţia:

$$e_t^\circ = 0{,}7175 - 0{,}00074t \text{ [V]}, \qquad (5.23)$$

în care t este temperatura în °C. Relaţia (5.23) se verifică pentru temperaturi cuprinse între 0 şi 37°C.

Scanned with OKEN Scanner

În mod analog, pentru ceilalți doi electrozi se obțin relațiile [16]:
pentru electrodul $Q \cdot H_2Q - H_2Q$

$$e_t^\circ = 0{,}7716 - 0{,}000842\ t\ [V] \tag{5.24}$$

care se verifică între 0 și 25°C și
pentru electrodul $Q \cdot H_2Q - Q$

$$e_t^\circ = 0{,}6216 - 0{,}000650\ (t-12) \quad [V] \tag{5.25}$$

valabilă între 12 și 25°C.

c. *Erorile electrodului de chinhidronă.* La valori ale *p*H-ului mai mari decît 8, disocierea hidrochinonei devine apreciabilă și deci raportul a_{H_2Q}/a_Q va fi diferit de unitate. În aceste condiții, ecuația (5.19) nu mai poate constitui baza măsurărilor cu electrodul de chinhidronă. Valoarea *p*H-ului, măsurată în aceste condiții, neglijînd al treilea termen al ecuației (5.18), este, de exemplu, cu circa 0,04 unități mai mică la *p*H = 9, față de valoarea reală. Acest fel de eroare, care apare la valori ale *p*H-ului mai mari decît 8, se numește *eroare alcalină*. Măsurările de *p*H în soluții alcaline cu electrodul de chinhidronă sînt greu de corectat, dacă se ține seamă de faptul că, pe lîngă disocierea acidă a hidrochinonei, în mediu bazic apar și reacții secundare de oxidare.

Raportul $\frac{m_{H_2Q} f_{H_2Q}}{m_Q f_Q}$ este influențat și de prezența în soluție a sărurilor. La tării ionice mari, coeficienții de activitate ai celor două molecule se modifică în mod diferit și, prin urmare, activitățile acestora vor fi diferite. Raportul $\frac{m_{H_2Q} f_{H_2Q}}{m_Q f_Q}$ va fi, deci, în aceste condiții, diferit de unitate. Acest fapt introduce în măsurările de *p*H o a doua eroare a electrodului de chinhidronă, și anume *eroarea salină*. După natura electrolitului prezent în soluție, eroarea salină poate fi negativă sau pozitivă. Acidul clorhidric și acidul azotic provoacă cele mai mari erori, care pot ajunge pînă la 0,04 unități de *p*H, la o tărie ionică de 0,5.

S-a constatat că eroarea salină a electrodului de chinhidronă, exprimată în unități *p*H, este o funcție liniară de concentrația sării care o provoacă:

$$pH = k n_S, \tag{5.26}$$

în care n_S este concentrația normală a sării, iar k — o constantă caracteristică fiecărui electrolit. În amestecul de săruri, erorile sînt în general aditive. În tabela 5.1 sînt date valorile constantei k pentru cîțiva electroliți.

În măsurările foarte precise trebuie să se țină seamă și de faptul că soluția saturată de chinhidronă are o ușoară acțiune de tamponare, care poate aduce mici erori în domeniul de *p*H cuprins între 6 și 8 (*p*H-ul unei soluții saturate de chinhidronă este puțin mai mic decît 6). Erorile datorite proprietăților acidobazice ale chinhidronei se manifestă, în special, la soluții foarte diluate.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.1. Valorile constantei k din ecuația (5.26) după Hovorka-Dearing [17] și Stonehill [18]

Electrolitul	k	Electrolitul	k
KCl	−0,0372	$MgCl_2$	−0,0346
NaCl	−0,0413	$BaCl_2$	−0,0438
HCl	−0,0616	H_2SO_4	−0,0314
LiCl	−0,0353	Na_2SO_4	0,0227
KNO_3	−0,0645	K_2SO_4	0,0238
HNO_3	−0,0895		

De aceea, electrodul de chinhidronă nu poate fi folosit în soluții foarte diluate cînd se urmărește să se efectueze măsurări de mare precizie.

De asemenea, trebuie să se țină seamă de unele reacții secundare, care se pot produce din cauza reactivității mari a chinhidronei față de unele substanțe. Astfel, erori foarte mari s-au constatat la măsurările în soluții care conțin amine și proteine.

Cu toate aceste inconveniente, electrodul de chinhidronă prezintă avantajul unei bune reproductibilități, al unei rapide atingeri a echilibrului (cîteva minute sau chiar mai puțin, față de 30—60 min, pentru electrodul de hidrogen) și al lipsei vreunei corecții de presiune. Electrodul de chinhidronă are o rezistență interioară mică, fapt care exclude necesitatea folosirii amplificatoarelor electronice pentru măsurarea potențialelor. De asemenea, acest electrod nu necesită eliminarea oxigenului în timpul măsurărilor și poate fi adaptat cu ușurință pentru măsurări la scară micro. Un avantaj deosebit de important pentru domeniul chimiei organice constă în faptul că electrodul de chinhidronă, fiind un agent reducător slab, poate fi utilizat la măsurări în prezența compușilor nesaturați și aromatici, în medii oxidante și în unele medii biologice, reduse în mod obișnuit de electrodul de hidrogen. Acest electrod poate fi utilizat în prezența acizilor acrilic, crotonic, fumaric, maleic și fenil-propionic [15]. De asemenea, electrodul de chinhidronă funcționează normal în prezența ionilor de cupru și ai altor metale, mai nobile decît hidrogenul.

d. *Confecționarea electrodului de chinhidronă.* Electrodul metalic se confecționează din sîrmă de platină sau de aur cu diametrul de 0,5—1 mm și cu lungimea de 1—2 cm, sau dintr-o placă de platină or de aur cu grosimea de 0,1—0,2 mm și cu suprafața de 0,2—1 cm^2. Practic se procedează în același mod ca la confecționarea suportului electrodului de hidrogen. Suprafața metalului inert trebuie să fie lucioasă sau, înainte de utilizare, electrozii trebuie curățiți cu amestec cromic, după care sînt spălați cu apă și alcool absolut. Se recomandă chiar o uscare a electrozilor, după spălarea cu alcool absolut, într-o atmosferă de azot. Electrozii astfel obținuți dau o reproductibilitate a măsurărilor în limite de $\pm 0{,}005$ mV, la temperatură constantă. Dacă electrozii sînt uscați și lăsați în aer, reproductibilitatea măsurărilor scade la $\pm 0{,}01$ mV.

Datorită faptului că o parte din chinona existentă în chinhidronă se poate pierde cu timpul prin volatilizare, este necesar ca produsul

Scanned with OKEN Scanner

comercial să fie recristalizat din apă înainte de utilizare. Recristalizarea se face din apă la 70°C, iar chinhidrona obţinută se usucă la temperatura camerei.

e. *Prepararea chinhidronei.* În laborator, chinhidrona se poate prepara în două moduri: a) prin combinarea chinonei şi a hidrochinonei şi b) prin oxidarea parţială a hidrochinonei.

După prima metodă [19] se amestecă o soluţie de 20 g hidrochinonă în 40 ml alcool etilic de 95 % cu o soluţie de 10 g chinonă în 300 ml alcool etilic de 95%, turnînd prima soluţie peste cea de-a doua. Se lasă să stea 24 de ore, după care precipitatul cristalin format se spală cu puţin alcool şi se usucă între două foi de hîrtie de filtru, apoi se usucă într-un exsicator cu acid sulfuric. Se obţin 17,5 g chinhidronă. Punctul de topire este 172°C.

După a doua metodă [20] se dizolvă 100 g sulfat dublu de fier şi de aluminiu (alaun feric) în 300 ml apă distilată, la 65°C, şi se toarnă într-o soluţie care conţine 25 g hidrochinonă în 300 ml apă distilată. Amestecul se răceşte în gheaţă; cristalele formate se separă la trompă şi se spală de 4—5 ori cu apă. Se obţin 15 g chinhidronă. Cristalele se usucă, de asemenea, în exsicator, cu acid sulfuric. Trebuie evitate uscarea la cald şi păstrarea chinhidronei în vase deschise, din cauză că chinona se poate volatiliza.

3. Electrodul de antimoniu

Electrodul de antimoniu este unul dintre cei mai utilizaţi electrozi de tipul metal-oxid metalic. Cu toate că este cunoscut sub numele de electrod de antimoniu, el ar trebui numit corect electrod de antimoniu — trioxid de antimoniu. El face parte din categoria electrozilor de tipul al doilea [21, 22].

a. *Generalităţi.* Electrodul de antimoniu este format dintr-o bară de antimoniu metalic, fixată într-un suport de sticlă, de cauciuc sau de material plastic, aşa cum se vede în fig. 5.9.

Fig. 5.9. Electrod de antimoniu.

Deoarece nu se iau precauţiuni speciale, suprafaţa electrodului metalic se acoperă în aer cu o peliculă fină de trioxid de antimoniu. Electrozii cu aspect mat prezintă o precizie şi o reproductibilitate superioară faţă de cei lucioşi. Este necesar, însă, ca suprafaţa metalului să fie foarte curată. Nu sînt necesare tratamente speciale ale suprafeţei electrodului. S-a observat că polizarea, răzuirea, frecarea, atacarea cu acizi, tratarea cu alcalii etc. aduc îmbunătăţiri neînsemnate faţă de o suprafaţă curată şi oxidată. Antimoniul utilizat pentru turnarea electrozilor este în prealabil purificat prin rafinare electrolitică repetată. În acest scop se utilizează un anod de antimoniu pur (sau de platină), un catod de platină şi un electrolit obţinut prin dizolvarea trioxidului de antimoniu într-o soluţie apoasă de acid fluorhidric. Practic, se dizolvă trioxid de antimoniu în acid fluorhidric de 40%, pînă cînd se obţine o soluţie de circa 12% trifluorură de antimoniu. Această soluţie este electrolizată utilizînd un catod de platină de 1 cm^2 şi un anod de antimoniu pur sau de platină cu o suprafaţă de 20 cm^2. La un curent de 5 A se depun cristale frumoase de antimoniu. În cazul utilizării unui anod de platină, în vasul

Scanned with OKEN Scanner

de electroliză se introduce o fiolă deschisă care conține trioxid de antimoniu, asigurîndu-se, în acest mod, menținerea unei concentrații constante a antimoniului în soluție.

La turnarea electrozilor se recomandă, uneori, adăugarea de trioxid de antimoniu în topitura metalică [23]. Se pare, însă, că acest mod de preparare al electrozilor nu oferă avantaje deosebite.

b. *Electrodul de antimoniu ca electrod indicator al activității ionilor de hidrogen*. Reacția care se produce pe electrodul de antimoniu se poate scrie astfel:

$$Sb_2O_3(s)+6H^++6e \rightleftarrows 2Sb(s)+3H_2O(l). \qquad (5.27)$$

Antimoniul și trioxidul de antimoniu găsindu-se în fază solidă sînt considerate în stările lor standard de activitate, iar în soluții apoase diluate, activitatea apei poate fi, de asemenea, considerată egală cu unitatea. Ținînd seamă de aceste precizări, potențialul electrodului de antimoniu va fi dat de relația:

$$e=e^\circ-\frac{2{,}3026\,RT}{\mathfrak{F}}pH \qquad (5.27\ a)$$

Trebuie să se remarce, însă, că potențialul standard al electrodului de antimoniu nu prezintă o reproductibilitate bună, după cum nici panta curbei $e-pH$ nu este constantă într-un domeniu prea larg de valori ale pH-ului. Din cauza acestor inconveniente, electrodul de antimoniu nu poate fi utilizat în măsurările foarte precise de pH. El este, totuși, foarte util în titrările potențiometrice și în unele scopuri industriale, unde nu se cere o precizie prea mare.

Sensibilitatea electrodului de antimoniu față de valorile pH-ului nu poate fi definită cu precizie, deoarece răspunsurile la pH ale electrozilor individuali sînt aproape întotdeauna foarte diferite între ele. Răspunsul teoretic la pH ar trebui, desigur, să urmeze aceeași funcție ca și în cazul electrodului de hidrogen; în realitate, nici o porțiune din curba $e-pH$ nu prezintă, însă, panta teoretică de $-0{,}0592$ V/pH (la 25°C). Mai mult chiar, panta reală variază de la o regiune la alta a curbei.

Izmailov și Pivnenko [24] au stabilit două domenii liniare ale curbei $e-pH$, și anume între 2,5 și 9, și între 10 și 13 unități de pH. În general, panta reală a curbei $e-pH$ are valori mai mici decît cele teoretice, valori care variază între 0,050 și 0,059 V/pH (la 25°C). Valorile mici ale pantei reale sînt atribuite variației potențialului standard al electrodului în funcție de pH-ul soluției de măsurat. Deși panta curbei $e-pH$ diferă de valorile teoretice, electrodul de antimoniu poate fi utilizat și în măsurări mai precise, cu condiția ca în prealabil să se efectueze o etalonare a acestuia cu mai multe soluții tampon cu pH-ul cunoscut. Un electrod de antimoniu bine etalonat poate fi utilizat cu rezultate bune într-un domeniu de pH cuprins între 1 și 10.

Prezența oxigenului în soluțiile de analizat nu împiedică măsurările cu electrodul de antimoniu, deși există unele indicații după care potențialul de electrod poate să varieze cu presiunea parțială a oxigenului în soluție. Efectul este probabil foarte mic, și, totodată, atenuat în condițiile utilizării unui electrod etalonat cu soluții tampon care, de asemenea, pot include oxigenul din atmosferă.

Scanned with OKEN Scanner

Agenţii oxidanţi şi reducători, cum şi agenţii de complexare, cum sînt tartraţii, oxalaţii şi citraţii, împiedică funcţionarea corectă a electrodului de antimoniu. Ionii de cupru împiedică, de asemenea, utilizarea acestui electrod.

Coeficientul de temperatură al unei celule de tipul:

$$\text{Electrod de antimoniu } |H^+|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l) \qquad (5.28)$$

este relativ mare, şi anume de circa 2—3 mV/°C.

Deşi electrodul de antimoniu are o rezistenţă interioară mică, din cauza unei tendinţe accentuate de polarizare trebuie evitate măsurările cu potenţiometre cu rezistenţă mică.

Electrodul de antimoniu prezintă, totuşi, unele avantaje, care determină larga sa utilizare în practica măsurărilor de *p*H şi, în primul rînd, faptul că este uşor de confecţionat şi foarte ieftin.

4. Electrodul de sticlă

Electrodul de sticlă face parte, de fapt, din clasa electrozilor cu membrană, remarcîndu-se totodată printr-o foarte bună specificitate faţă de ionii de hidrogen într-un domeniu foarte larg de concentraţii. Utilizarea acestui electrod în măsurările de *p*H se bazează pe faptul că potenţialul care apare la interfaţa membranei de sticlă — soluţie este determinat aproape exclusiv de concentraţia ionilor de hidrogen prezenţi în soluţie. Electrodul de sticlă a fost folosit şi studiat pentru prima dată de Cremer [25] şi de Haber şi Klemensiewicz [26] în perioada 1906—1909. Astăzi, acest electrod nu lipseşte aproape din nici un laborator.

a. *Generalităţi.* Electrodul de sticlă este confecţionat, în principiu, dintr-un balon mic de sticlă cu pereţi foarte subţiri, în care se introduc o soluţie tampon cu un *p*H cunoscut şi un electrod de clorură de argint sau de calomel, numit electrod de referinţă intern (fig. 5.10). Balonul de sticlă este apoi cufundat în soluţia de cercetat, în care se introduce şi un al doilea electrod de comparaţie.

Celula electrochimică la care se măsoară t.e.m. este următoarea:

Hg	Hg_2Cl_2	KCl (0,1 m sau saturat)	Soluţie tampon	Soluţie de măsurat	KCl (0,1 m sau saturat)	Hg_2Cl_2	Hg	(5.29)

În această celulă, potenţialele celor doi electrozi de referinţă fiind egale şi menţinînd neschimbată soluţia tampon din balonul de sticlă, se poate studia variaţia potenţialului care apare la suprafaţa membranei de sticlă, în funcţie de compoziţia soluţiei din exteriorul balonului de sticlă. Din diferite studii rezultă că potenţialul electrodului de sticlă variază liniar cu *p*H-ul în intervale largi de concentraţie [26] şi că membrana de sticlă poate funcţiona ca electrod indicator şi în raport cu alţi ioni decît cei de hidrogen [27]. Astfel, de exemplu, anumite membrane se comportă ca electrozi indicatori faţă de ionii de sodiu, de potasiu, de argint sau de zinc, în funcţie de compoziţia sticlei. Numeroase studii au delimitat domeniile de utilizare a electrozilor de sticlă, în funcţie de compoziţia şi de structura acesteia [28, 29]. Electrodul de sticlă are, în general, o rezistenţă

Scanned with OKEN Scanner

electrică interioară mare, fapt care, la început, a limitat foarte mult utilizarea lui în măsurările de *p*H. Realizarea potenţiometrelor electronice [30, 31, 32] a permis, însă, măsurarea celulelor electrochimice cu rezistenţă electrică mare şi, de aceea, electrodul de sticlă a căpătat o rapidă extindere în practica de laborator.

În literatura de specialitate se găsesc monografii şi lucrări importante despre electrodul de sticlă [33, 35, 36].

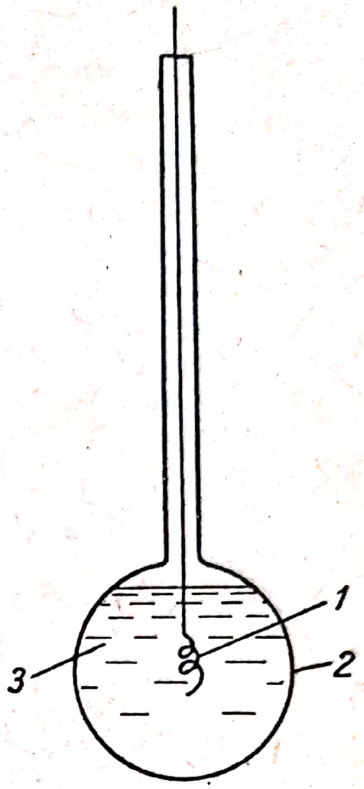


Fig. 5.10. Electrod de sticlă:
1 — electrod de referinţă;
2 — membrană de sticlă;
3 — soluţie tampon.

Alegerea compoziţiei sticlei din care sînt fabricaţi electrozii prezintă cea mai mare importanţă pentru a realiza concomitent o bună sensibilitate la variaţiile *p*H-ului, menţinerea unei rezistenţe electrice convenabile şi o suficientă durabilitate. Una dintre sticlele care îndeplinesc aceste condiţii, propusă încă de Dole [35], are următoarea compoziţie: 21,4% mol Na_2O, 6,4% mol CaO şi 72,2% mol SiO_2. Această sticlă este produsă industrial sub denumirea de „Corning 0,15“ sau „Schott 4073^{III}“. Ea prezintă un punct de topire coborît, o rezistenţă electrică relativ mică şi o higroscopicitate favorabilă. La valori ale *p*H-ului mai mari decît 9, electrozii fabricaţi din această sticlă dau erori mari. În prezent, prin înlocuirea sodiului cu litiu se obţin sticle din care se fabrică electrozi care permit măsurări exacte şi în domeniul alcalin, pînă la valori ale *p*H-ului de circa 12 [34]. Sticlele care conţin oxizi ai metalelor pămînturilor rare au proprietăţi corespunzătoare pentru confecţionarea electrozilor. De asemenea, bioxidul de uraniu şi bioxidul de germaniu conferă sticlei calităţi superioare.

Pentru a explica influenţa ionilor de hidrogen asupra potenţialului electrodului de sticlă este necesar să se cunoască întîi constituţia şi structura intimă a sticlei. După Zachariasen [37], atomii sau ionii din constituţia sticlei sînt legaţi prin forţe de aceeaşi natură ca în cristale, oscilînd totodată în jurul poziţiei de echilibru definite într-un anumit domeniu de temperatură. Scheletul rigid al reţelei este format din lanţuri de atomi de siliciu şi de oxigen (fig. 5.11). Cationii metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase ocupă golurile din această reţea, fiind menţinuţi în poziţie de echilibru prin forţe de valenţă secundare. Ei dispun de o anumită libertate în mişcare, mai ales sub influenţa unui cîmp electric. La suprafaţa de contact între membrana de sticlă şi soluţie, sub influenţa moleculelor de apă, cationii metalici pot ieşi din reţea, trecînd în soluţie. Prin trecerea cationilor din reţea în soluţie, membrana de sticlă se încarcă negativ, iar soluţia se încarcă pozitiv. Apare deci un potenţial la interfaţa membrană-soluţie.

Desigur, la suprafaţa membranei poate avea loc şi fenomenul invers, de trecere a cationilor din soluţie în reţea. Cum în apă se

Scanned with OKEN Scanner

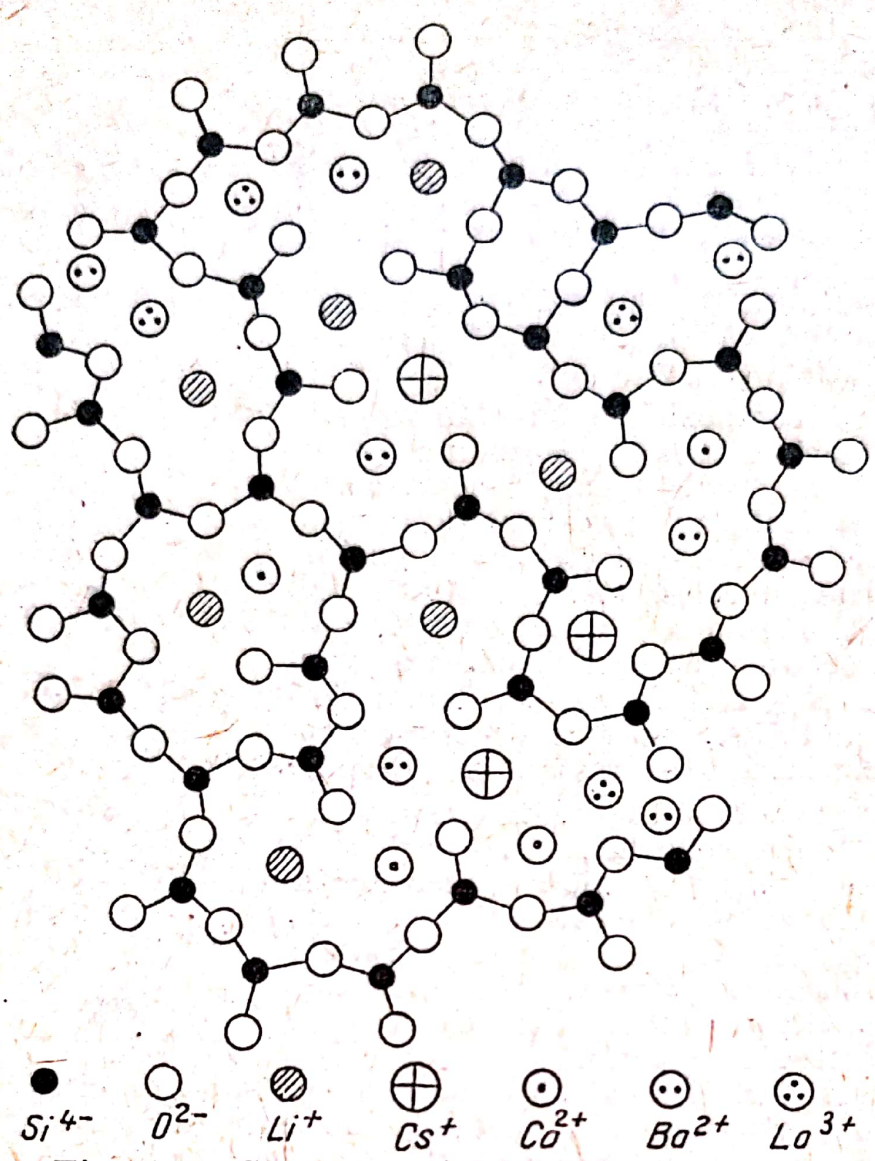


Fig. 5.11. Structura sticlei pentru electrozi.

găsesc, însă, ioni de hidrogen, aceştia pot pătrunde în membrana de sticlă în locurile rămase libere prin migraţia cationilor metalici în soluţie. Apa are, deci, un rol important în ce priveşte sensibilitatea la *p*H a unei membrane de sticlă. Pentru a dobîndi această sensibilitate, electrozii de sticlă noi sînt ţinuţi în apă timp de 8—10 zile. Rezultatele cele mai bune le dau numai membranele de sticlă higroscopică. Studii detaliate au arătat că procesul iniţial de condiţionare a membranelor prin păstrare în apă este însoţit de un schimb între ionii metalelor alcaline care migrează în apă şi protonii care pătrund în reţeaua sticlei. Totodată are loc o umflare a suprafeţei sticlei higroscopice datorită, probabil, absorbţiei apei. După condiţionare, electrodul de sticlă devine sensibil la *p*H, datorită schimbului reversibil al protonilor între suprafaţa membranei şi soluţie. Acelaşi fenomen se produce şi la suprafaţa interioară a membranei de sticlă. În acest caz, însă, datorită invariabilităţii concentraţiei ionilor de hidrogen, potenţialul la interfaţa membrană-soluţie tampon rămîne constant.

Schimbul cationic în reţeaua sticlei se poate interpreta calitativ prin regulile chimiei de coordinaţie. Astfel, cationii cu dimensiuni

mari, cum sînt, de exemplu, cei de potasiu cu numărul de coordinaţie 10, trebuie să se asocieze cu un număr mare de atomi de oxigen, pentru a căpăta o stabilitate mare în reţea. Ionii de litiu cu dimensiuni mai mici, avînd un număr de coordinaţie egal cu 4, vor putea să-şi asigure condiţia de stabilitate în reţea mai uşor decît ionii de potasiu sau cei de sodiu. Aşa se explică faptul că, la membranele fabricate din sticlă de litiu, singurul schimb ionic care are loc cu preponderenţă între soluţie şi membrană, chiar la pH > 9, rămîne schimbul dintre ionii de hidrogen. Electrozii de sticlă de litiu au o sensibilitate bună faţă de pH şi în soluţii puternic alcaline.

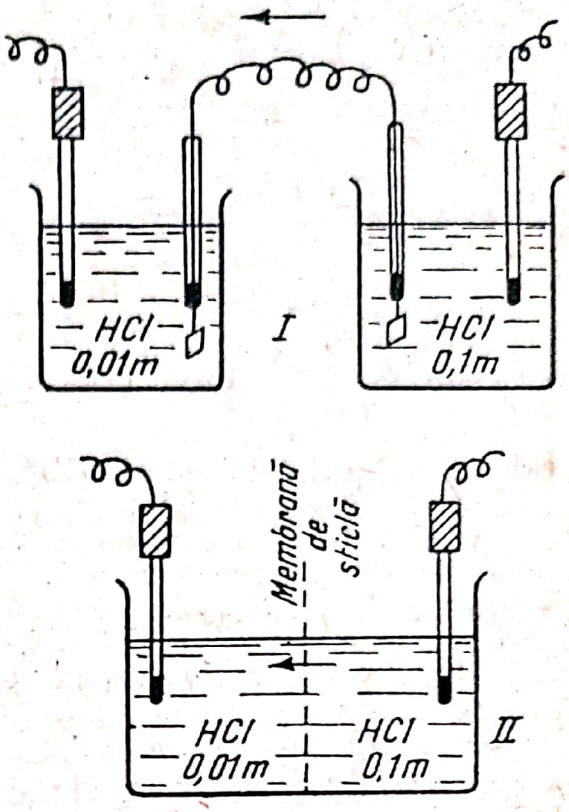


Fig. 5.12. Reprezentarea schematică a celulelor (5.30) şi (5.31).

Schimbul ionic în reţeaua membranei de sticlă este favorizat de moleculele de apă care pătrund în sticlă. S-a observat că sensibilitatea la pH a electrodului de sticlă variază direct cu higroscopicitatea acesteia. Astfel, sticla optică sau sticla cu rezistenţă chimică nu pot fi utilizate la fabricarea electrozilor de sticlă. Pe de altă parte, sticlele cu higroscopicitate mare, de tipul Corning 0,15, au o sensibilitate foarte mare faţă de pH. Apa pătrunsă în membrana de sticlă favorizează schimbul ionic prin micşorarea barierelor de energie şi, totodată micşorează rezistenţa electrică a sticlei. Protonul este desigur asociat cu o moleculă de apă atît în afara cît şi în interiorul membranei; deci transferul protonului nu este posibil decît în prezenţa moleculelor de apă.

Sticla din care sînt fabricaţi electrozii trebuie să aibă rezistenţă mecanică corespunzătoare. În realitate, sticla cu grad înalt de higroscopicitate este, în general, puţin rezistentă. Pe lîngă aceasta, sticla higroscopică este şi relativ uşor solubilă în apă. Astfel, sticla de tip Corning 0,15 este de circa 50 de ori mai solubilă decît sticla obişnuită. Desigur, solubilitatea sticlei creşte mult în soluţii alcaline, în special la un pH mai mare decît 9.

b. *Electrodul de sticlă ca electrod indicator al activităţii ionilor de hidrogen.* Pentru a dovedi faptul că electrodul de sticlă se comportă analog electrodului de hidrogen, se vor studia următoarele două celule electrochimice:

$$\text{I. } Hg|Hg_2Cl_2|KCl||HCl(0{,}01\ m)|H_2(Pt)H_2|HCl(0{,}1\ m)||KCl|Hg_2Cl_2|Hg \qquad (5.30)$$

$$\text{II. } Hg|HgCl_2|KCl||HCl(0{,}01\ m)|\underset{\text{sticlă}}{HCl}(0{,}1\ m)||KCl|Hg_2Cl_2|Hg \qquad (5.31)$$

reprezentate în fig. 5.12

În cazul celulei (5.30), pe electrozii de platină-hidrogen se produc următoarele două reacţii:

$$\frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows H^+ (0{,}1\ m) + e \text{ (electrodul din stînga)} \qquad (5.32)$$

$$H^+(0{,}01\ m) + e \rightleftarrows \frac{1}{2}H_2 \text{ (electrodul din dreapta)} \qquad (5.33)$$

Rezultatul final al trecerii unei cantităţi de electricitate egale cu un faraday va fi:

$$H^+(0{,}01\ m) \xrightarrow{H_2} H^+(0{,}1\ m) \qquad (5.34)$$

(bineînţeles neglijîndu-se reacţiile la cei doi electrozi de calomel, care se anulează reciproc, şi, de asemenea, neglijînd reacţiile la cele două joncţiuni lichid-lichid care nu se anulează în întregime, dar care nu se pot trata strict termodinamic).

Din ecuaţia (5.34) rezultă că ionii de hidrogen sînt transportaţi dintr-o semicelulă în cealaltă prin intermediul hidrogenului gazos. Dacă lanţul (5.30) funcţionează spontan, curentul se va scurge de la stînga la dreapta şi, concomitent, va avea loc o creştere a potenţialului chimic μ_{H^+} (v. Cap. 1). Tensiunea electromotoare (E) a elementului (5.30) este o măsură a mărimii potenţialului chimic conform relaţiei:

$$\Delta\mu = z\mathfrak{F}E. \qquad (5.35)$$

Conform relaţiei (1.10), pentru potenţialul chimic al unei specii ionice se poate scrie:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + 2{,}3026\ RT \lg m_i f_i \qquad (5.36)$$

unde μ_i° este o constantă (la temperatură şi presiune constante), m_i este concentraţia molală a ionului de ordinul i, iar f_i este coeficientul molal de activitate al aceluiaşi ion.

Diferenţa potenţialelor chimice corespunzătoare stării iniţiale şi finale a sistemului [ecuaţia (5.34)] va fi:

$$\Delta\mu = \mu_{H^+(0{,}1\ m)} - \mu_{H^+(0{,}01\ m)} \qquad (5.37)$$

sau, ţinînd seamă de relaţia (5.36), se obţine:

$$\Delta\mu = 2{,}3026\ RT \lg \frac{m_{H^+(0{,}1\ m)}}{m_{H^+(0{,}01\ m)}} \frac{f_{H^+(0{,}1\ m)}}{f_{H^+(0{,}01\ m)}}. \qquad (5.38)$$

Din relaţiile (5.38) şi (5.35) se poate obţine expresia t.e.m. a celulei respective:

$$E = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg \frac{m_{H^+(0{,}01\ m)}}{m_{H^+(0{,}1\ m)}} \frac{f_{H^+(0{,}01\ m)}}{f_{H^+(0{,}1\ m)}}. \qquad (5.39)$$

Această relaţie derivă, evident, din forma obişnuită a expresiei potenţialului electrodului de hidrogen, aplicată unei pile de concentraţie, cu singura deosebire că sensul de scurgere al curentului a fost

Scanned with OKEN Scanner

considerat invers decît în cazul desfăşurării spontane a reacţiei. Această inversiune s-a făcut în mod intenţionat, deoarece scopul final al raţionamentului este de a determina t.e.m. a electrodului de sticlă, unde curentul pozitiv se scurge urmînd sensul: soluţie exterioară — soluţie interioară.

În celula (5.31), între cele două semicelule nu mai există un contact metalic, aşa cum a existat între cei doi electrozi de platină-hidrogen în celula (5.30). Curentul electric trebuie, în acest caz, să treacă prin membrana electrodului de sticlă care are o rezistenţă mare.

În membrana de sticlă nu există electroni liberi, ca, de altfel, nici în cele două soluţii şi, prin urmare, t.e.m. a celulei depinde de caracterul ionilor care trec dintr-o soluţie în cealaltă prin membrana de sticlă.

Identitatea comportării electrozilor de sticlă şi de hidrogen se poate dovedi dacă reacţia globală care decurge pe fiecare dintre cei doi electrozi este aceeaşi, indiferent de mecanismul lor intim de desfăşurare.

Studii amănunţite [38] au arătat că sticla electrodului nu poate fi considerată ca o membrană semipermeabilă şi că cele două suprafeţe ale ei acţionează independent una de cealaltă. În acest caz, fiecare dintre interfeţele membranei poate fi considerată ca o joncţiune lichid-lichid. Expresia generală a variaţiei potenţialului chimic al reacţiilor care se produc pe cele două suprafeţe, prin trecerea unei cantităţi de electricitate egală cu 1 $\mathfrak{F}$, de la soluţia exterioară către soluţia interioară, va fi:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_1 - \Delta\mu_2 = \sum \int_1^I \frac{n_i}{z_i} d\mu_i + \sum \int_I^2 \frac{n_i}{z_i} d\mu_i \qquad (5.40)$$

(v. Cap. 3). În relaţia (5.40), suprafaţa exterioară şi soluţia exterioară sînt notate cu 1, iar suprafaţa interioară şi soluţia interioară sînt notate cu 2. Notaţia I simbolizează starea corespunzătoare interiorului membranei de sticlă, n_i reprezintă numărul de transport al ionilor de ordinul i, iar z_i — sarcina acestora.

Expresia (5.40) reprezintă ecuaţia termodinamică fundamentală a electrodului de sticlă, dar calculul său implică, în general, numeroase dificultăţi. În cazul de faţă, ecuaţia (5.40) poate fi rezolvată, însă, cu uşurinţă, deoarece există o singură specie de ioni care străbat cele două interfeţe: ionii de hidrogen. În acest caz, numărul de transport devine egal cu 1 şi ecuaţia se poate integra cu uşurinţă, obţinîndu-se o expresie identică cu relaţia (5.37), de la care în mod analog derivă t.e.m. (5.39).

Dacă se presupune că şi ionii OH^- traversează cele două interfeţe, atunci în loc de $n_{H^+} = 1$ se poate scrie:

$$n_{H^+} + n_{OH^-} = 1. \qquad (5.41)$$

Ţinînd seamă de ecuaţia de echilibru:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (5.42)$$

la care corespunde relaţia:

$$\mu_{H^+} + \mu_{OH^-} - \mu_{H_2O} = 0 \qquad (5.43)$$

Scanned with OKEN Scanner

şi, deoarece pentru cele mai multe soluţii apoase μ_{H_2O} este o constantă, rezultă:

$$\mu_{H^+} = -\mu_{OH^-}. \tag{5.44}$$

Ecuaţia fundamentală a electrodului de sticlă (5.40) poate fi redată, în acest caz, sub forma:

$$\Delta\mu = \int_1^I n_{H^+}\, d\mu_{H^+} + \int_1^I n_{OH^-}\, d\mu_{OH^-} + \int_I^2 n_{H^+}\, d\mu_{H^+} + \int_I^2 n_{OH^-}\, d\mu_{OH^-} \tag{5.45}$$

sau, ţinînd seamă de relaţiile (5.41) şi (5.44), ecuaţia (5.45) se reduce la:

$$\Delta\mu = \mu_{H^+(0,1m)} - \mu_{H^+(0,01m)},$$

relaţie identică cu (5.37).

Şi din acest caz rezultă analogia perfectă între electrodul de sticlă şi electrodul de hidrogen.

În concluzie, relaţia de bază care caracterizează comportarea electrodului de sticlă este următoarea:

$$e = e^\circ + \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg a_{H^+} \tag{5.46}$$

Faptul că la cele două interfeţe membrană-soluţie nu intervin electroni, potenţialul electrodului de sticlă nu va fi influenţat de prezenţa substanţelor oxidante sau reducătoare în soluţie. El nu este deci un potenţial redox.

În soluţii bazice, concentraţia ionilor de hidrogen fiind foarte mică, iar a ionilor alcalini foarte mare, aceştia din urmă iau parte în mod activ la procesele care se produc pe electrozi. Comportarea electrodului de sticlă în soluţii bazice a fost studiată şi explicată de Nicolski [39]. Acesta deduce, ţinînd seamă de considerente termodinamice, pentru potenţialul electrodului de sticlă în soluţii bazice, următoarea relaţie:

$$e = e^\circ + \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg (m_{Na^+} f_{Na^+} K + m_{H^+} f_{H^+}), \tag{5.47}$$

în care K reprezintă constanta echilibrului:

$$H^+ \text{ (soluţie)} + Na^+ \text{ (sticlă)} \rightleftarrows H^+ \text{ (sticlă)} + Na^+ \text{ (soluţie)} \tag{5.48}$$

şi este numită de Nicolski *constanta de schimb a ionilor de sodiu şi de hidrogen*. Dacă se consideră:

$$m_{Na^+} f_{Na^+} \approx m_{OH^-} f_{OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{m_{H^+} f_{H^+}}, \tag{5.49}$$

în care K_{H_2O} este produsul ionic al apei, ecuaţia (5.47) devine:

$$e = e^\circ + \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg \left(m_{H^+} f_{H^+} + \frac{K_{H_2O}}{m_{H^+} f_{H^+}} \right). \tag{5.50}$$

Scanned with OKEN Scanner

Expresii similare ecuației (5.50) au fost deduse și de alți autori, pe baza altor raționamente de ordin cinetic sau termodinamic [40, 41].

Din cele expuse anterior rezultă că electrodul de sticlă, în soluții bazice, devine sensibil atît față de ionii H^+, cît și față de ionii Na^+; cu alte cuvinte, măsurările de *p*H în soluții bazice vor prezenta o eroare datorită ionilor alcalini. Jordan [42] indică o relație foarte utilă pe baza căreia această eroare, numită și *eroare pozitivă* sau *eroare alcalină*, poate fi calculată cu formula:

$$\lg \Delta e = A p\mathrm{H}' + B \lg m - C \qquad (5.51)$$

în care A, B și C sînt constante empirice, m este concentrația molală a ionilor alcalini și $p\mathrm{H}'$ este *p*H-ul, inclusiv eroarea, așa cum este obținut utilizînd electrodul de sticlă. Constantele A, B și C pot fi obținute experimental, determinîndu-se Δe pentru trei soluții cu concentrații m diferite, cu ajutorul celulei:

$$(\mathrm{Pt})\mathrm{H_2}|\text{soluție de măsurat}|\text{electrod de sticlă}.$$

În afară de ionii de sodiu, pot produce erori ale electrodului de sticlă în soluții bazice și alți ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. În ultimul timp au fost fabricați electrozi de sticlă, care dau o eroare alcalină foarte mică, prin utilizarea unor sticle în care sodiul și calciul au fost înlocuiți cu litiu, bariu și cesiu. Acești electrozi permit măsurarea exactă a *p*H-ului în soluții puternic bazice.

Practica de laborator a arătat că electrodul de sticlă dă indicații eronate ale *p*H-ului nu numai în soluții puternic bazice, ci și în soluții puternic acide, în soluții neapoase și în soluții cu tărie ionică mare. Studiile amănunțite ale lui Dole [43] au arătat că, în aceste cazuri, erorile electrozilor de sticlă sînt negative. Erorile de acest fel nu depind direct de concentrația ionilor pozitivi sau negativi aflați în soluție, ci de micșorarea potențialului chimic al apei, datorită schimbărilor în presiunea de vapori a acesteia. La explicarea mecanismului din punct de vedere termodinamic, după care potențialul chimic al apei poate acționa asupra potențialului electrodului de sticlă, se admite că apa ia parte la reacția care are loc la interfața membrană-soluție. După acest mecanism, ionii de hidrogen hidratați transportă o dată cu ei în reacția:

$$\mathrm{H^+(0{,}01\ m)} \xrightarrow{\mathrm{H_2}} \mathrm{H^+\ (0{,}1\ m)}$$

și moleculele de apă. În acest caz se obține:

$$\mathrm{H^+\ (0{,}01\ m)} + \mathrm{H_2O}\ (p_1) \xrightarrow{p(\mathrm{H_2O})^+} \mathrm{H^+\ (0{,}1\ m)} + \mathrm{H_2O}(p_2) \qquad (5.52)$$

în care p_1 și p_2 sînt presiunile de vapori ale apei în cele două soluții, de o parte și de alta a membranei de sticlă (v. și tabela 6 din Anexă).

În ecuația (5.52), $p(\mathrm{H_2O})^+$ indică faptul că apa este transportată de protoni. Variația potențialului chimic va fi:

$$\Delta\mu = \mu_{\mathrm{H^+(0{,}1m)}} - \mu_{\mathrm{H^+(0{,}01\ m)}} + \mu_{\mathrm{H_2O}(p_2)} - \mu_{\mathrm{H_2O}(p_1)} \qquad (5.53)$$

Considerînd, în primă aproximație, că vaporii de apă se comportă ca un gaz ideal, potențialul chimic al apei poate fi exprimat în funcție de presiunea de vapori prin relația:

$$\mu_{\mathrm{H_2O}} = \mu^\circ_{\mathrm{H_2O}} + RT \ln p_{\mathrm{H_2O}} \qquad (5.54)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care p_{H_2O} este presiunea de vapori a apei la temperatura T, iar $\mu^{\circ}_{H_2O}$ este o constantă la temperatură și presiune date și nu depind de concentrație. Ținînd seamă de relațiile (5.53) și (5.54) se poate scrie expresia potențialului electrodului de sticlă:

$$e = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg \frac{m_{H^+(0{,}01\ m)}\, f_{H^+(0{,}01\ m)}}{m_{H^+(0{,}1\ m)}\, f_{H^+(0{,}1\ m)}} + \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg \frac{p_1}{p_2} \qquad (5.55)$$

Primul termen din membrul drept al ecuației (5.55) este, de fapt, expresia electrodului de hidrogen. Se poate vedea, deci, că diferența obținută la valoarea e indicată de electrodul de sticlă față de cea indicată de electrodul de hidrogen, ținînd seamă de influența presiunii de vapori a apei, este dată de termenul al doilea din (5.55):

$$\Delta e = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg \frac{p_1}{p_2} \cdot \qquad (5.56)$$

Deoarece în interiorul electrodului de sticlă sînt utilizate soluții tampon cu tărie ionică mică, presiunea p_2 poate fi considerată egală cu presiunea de vapori a apei pure (p_0). Dar cum $\frac{p_1}{p_0}$ reprezintă tocmai activitatea apei pure, relația (5.56) ia forma:

$$\Delta e = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg a_{H_2O} \cdot \qquad (5.57)$$

Valorile Δe, determinate experimental pentru soluții cu diferite presiuni de vapori parțiale ale apei, reprezentate în funcție de logaritmul activității apei, formează o dreaptă cu panta $2{,}3026\ RT/\mathfrak{F}$, adică pentru 25°C panta este egală cu 0,05916 (fig. 5.13). Aceasta constituie tocmai o verificare experimentală a ipotezei lui Dole asupra cauzelor erorii pe care o prezintă electrodul de sticlă în soluții puternic acide, neapoase sau cu tării ionice mari. De asemenea, studii efectuate asupra variației *erorilor negative* cu temperatura [44] confirmă această ipoteză a lui Dole.

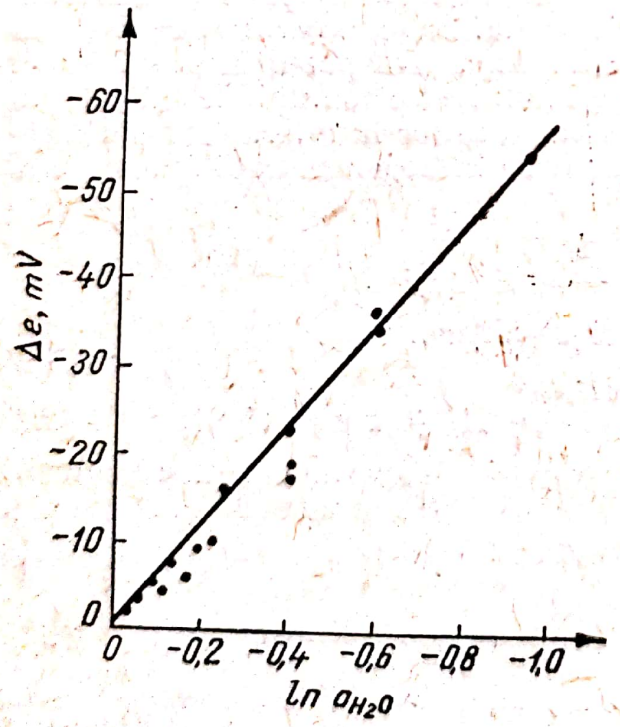


Fig. 5.13. Valorile erorilor negative ale electrodului de sticlă în funcție de activitatea apei.

Erorile negative ale electrozilor de sticlă pot fi determinate experimental cu ajutorul celulei electrochimice de forma:

$$(Pt)H_2 \,\Big|\, \begin{matrix}\text{soluție acidă}\\ \text{(sau neapoasă)}\end{matrix} \,\Big\|\, \begin{matrix}\text{electrod}\\ \text{de sticlă}\end{matrix}$$

În tabela 5.2 se dau erorile negative ale electrodului de sticlă (Δe), în mV, pentru cîteva soluții puternic acide și de acid-etanol-apă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.2. Valorile erorilor negative ale electrodului de sticlă pentru cîteva soluții puternic acide și de acid-etanol- apă, după Dole [43]

Soluția	*p*H	a_{H_2O}	Δe, mV
HCl	−0,680	0,65	− 6,5
HCl	−0,730	0,62	−15,1
HCl	−1,17	0,41	−22,5
H_2SO_4	−0,798	0,69	− 6,9
H_2SO_4	−1,35	0,40	−16,6
Etanol 33%	1,30	0,89	− 1,3
Etanol 33%	0,413	0,89	− 1,3
Etanol 37%	1,86	0,88	− 2,0
Etanol 55%	1,36	0,83	− 4,2
Etanol 56%	1,99	0,83	− 4,6
Etanol 66%	0,712	0,79	− 3,9
Etanol 98%	−0,065	0,12	−55,1
Etanol 98%	−0,065	0,12	−58,6

Dacă se măsoară celula electrochimică de forma:

Ag | AgCl | soluție tampon | sticlă | soluție tampon | AgCl | Ag

în care cele două soluții tampon sînt identice, se obține o valoare a tensiunii electromotoare diferită de zero. Această observație a fost făcută pentru prima dată de Cremer. Fenomenul se explică prin faptul că structura celor două suprafețe ale membranei de sticlă fiind diferită, influențează echilibrele de schimb ale ionilor la cele două interfețe și, din această cauză, apare o diferență de potențial numită *potențial de asimetrie* [45]. Deoarece cele două suprafețe se pot modifica în timp, în mod diferit, potențialul de asimetrie își poate schimba valoarea. De asemenea, acest potențial variază cu temperatura. Inconvenientele provocate în practica măsurărilor de *p*H de variația potențialului de asimetrie sînt evitate prin etalonarea electrodului, din timp în timp, cu soluții tampon standard față de un electrod de referință.

c. *Folosirea electrodului de sticlă în măsurările de* *p*H. Utilizarea electrodului de sticlă în măsurările de *p*H se bazează, așa cum s-a arătat, pe faptul că valoarea potențialului la interfața membrană-soluție este determinată aproape exclusiv de activitatea ionilor de hidrogen. De obicei, celulele electrochimice pentru măsurarea *p*H-ului au următoarea formă:

electrod de sticlă	soluție de măsurat	punte de KCl (soluție saturată)	electrod de referință	(5.58)

O astfel de celulă se poate realiza cu ușurință într-o instalație ca cea reprezentată în fig. 5.14.

Scanned with OKEN Scanner

Măsurarea se efectuează prin etalonarea *p*H-metrului cu cîteva soluţii tampon standard (minimum două soluţii), reglîndu-se aparatul astfel, încît acul indicator al acestuia să arate pentru fiecare soluţie valoarea *p*H cunoscută (v. „Etalonarea *p*H-metrelor"). Prin introducerea soluţiei de analizat în sistemul (5.58) se poate citi pe scara aparatului direct valoarea *p*H necunoscută.

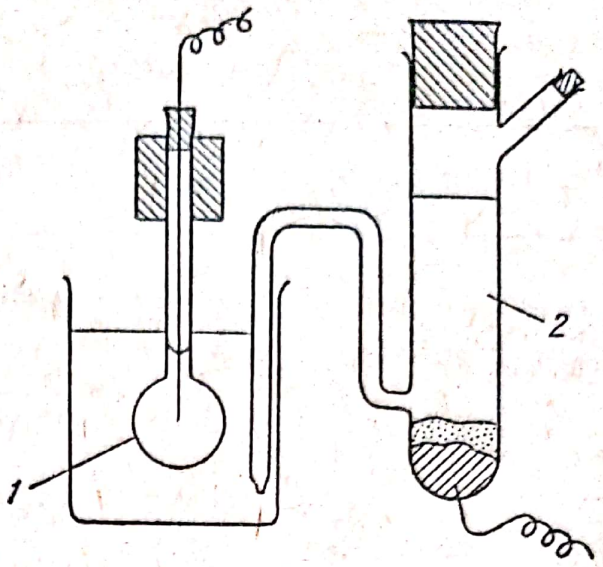


Fig. 5.14. Celulă electrolitică pentru măsurarea *p*H-ului cu electrod de sticlă:
1 — electrod de sticlă; *2* — electrod de calomel.

Electrozii de sticlă se obţin de la întreprinderile producătoare, de cele mai multe ori, cu balonul de sticlă acoperit cu parafină sau cu o peliculă fină dintr-o altă substanţă de protecţie. Această peliculă se îndepărtează prin introducerea electrodului într-un dizolvant adecvat, care de obicei este indicat în fişa tehnică ce însoţeşte aparatul. Pentru ca electrodul să devină sensibil la *p*H, el trebuie condiţionat prin păstrare în apă distilată sau într-o soluţie tampon diluată. Condiţionarea în apă poate să dureze cîteva zile. Din timp în timp se verifică dacă electrodul indică valori reproductibile în intervale de cîteva ore, folosind o soluţie tampon oarecare.

Electrozii de sticlă trebuie condiţionaţi în apă chiar dacă sînt destinaţi măsurărilor în alte medii.

Întrucît funcţionarea electrodului de sticlă se bazează pe pătrunderea apei în reţeaua structurală a sticlei şi pe trecerea în soluţie a componentelor solubile, rezultă că durata de funcţionare a unui astfel de electrod este limitată. Pe măsură ce procesul de trecere în soluţie înaintează, în structura membranei de sticlă predomină scheletul rigid al atomilor de siliciu şi de oxigen şi, deci, rezistenţa electrică a electrodului creşte. De asemenea, din cauza transformărilor produse în reţea, după un anumit timp de folosire, electrodul devine foarte puţin rezistent. Uneori, la un electrod uscat, folosit un timp oarecare, se constată chiar o distrugere mecanică a membranei. De aceea se recomandă ca electrozii de sticlă să fie păstraţi în apă, deoarece deteriorarea datorită dizolvării este mai mică decît cea mecanică, produsă prin uscări şi recondiţionări repetate.

La utilizarea electrozilor de sticlă trebuie să se ţină seamă de o serie de limitări ale acestora, din diferite cauze, ca, de exemplu:

— erori relativ mari în măsurările soluţiilor puternic bazice, puternic acide, de tării ionice mari şi în dizolvanţi neapoşi;

— rezistenţă electrică mare şi coeficientul de temperatură al rezistenţei de asemenea foarte mare;

— tendinţa membranei de sticlă de a absorbi preferenţial o serie de ioni.

d. *Măsurarea pH-ului în soluţii puternic bazice.* Datorită faptului că prezenţa ionilor alcalini şi alcalino-pămîntoşi este necesară în

Scanned with OKEN Scanner

rețeaua sticlei din care este confecționat electrodul, pentru a asigura o conductibilitate adecvată și schimbul cu ionii de hidrogen care pătrund astfel în rețea, nu este surprinzător faptul că electrodul de sticlă poate deveni sensibil față de acești ioni, cînd concentrația ionilor de hidrogen în soluție este foarte mică. Anumiți electrozi, în special cei confecționați din sticlă care conține oxid de aluminiu sau oxizi ai borului, sînt atît de sensibili față de ionii alcalini (îndeosebi Na^+), încît pot fi utilizați pentru măsurarea activității acestora în soluție [46, 47]. Pe de altă parte, au fost fabricați electrozi care sînt foarte puțin sensibili față de ionii metalelor alcaline și care permit determinarea *p*H-ului în soluții bazice, cu erori relativ mici. Acești electrozi sînt fabricați din sticlă specială, în care ionii de sodiu și cei de calciu sînt înlocuiți în rețea cu ioni de litiu, bariu și cesiu. Sokolov și Pessinski [48] au studiat comparativ electrozii de sticlă de litiu cu cei de sticlă de sodiu și potasiu și au constatat o comportare net favorabilă a electrozilor de sticlă de litiu. Astfel, la acești electrozi se constată o liniaritate între potențial și *p*H pînă la *p*H=13 și chiar mai mult, în timp ce la electrozii de sticlă de sodiu, liniaritatea nu depășește *p*H-ul 9. În fig. 5.15 se reprezintă comportarea electrodului de sticlă cu compoziția: 80% SiO_2, 10% CaO și 10% Li_2O față de soluții puternic bazice de hidroxizi alcalini.

Totuși, acești electrozi devin sensibili față de ionii Li^+. Acest fapt nu constituie însă un dezavantaj mare, ținînd seamă că ionii de litiu se întîlnesc foarte rar în soluțiile de măsurat.

Electrozii de sticlă pentru măsurări la alcalinitate mare se comportă, la folosire, în modul următor:

— cînd sînt introduși în soluții puternic alcaline (la *p*H≈14), acești electrozi nu ating echilibrul instantaneu, ci pot să indice un *p*H care crește lent timp de peste 10 min;

— potențialul de asimetrie (corecția de zero la *p*H-metru) variază la introducerea electrodului în soluție, astfel încît această variație,

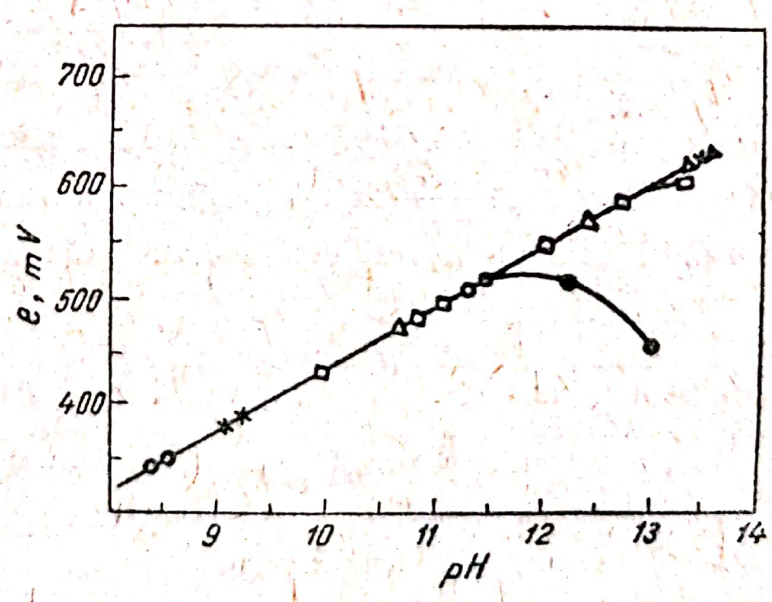


Fig. 5.15. Comportarea electrodului de sticlă de litiu în soluții bazice după Sokolov și Pessinski [48].
O-LiOH; □-NaOH; Δ—RbOH; ×—CsOH.

la care se adaugă modul lent al atingerii echilibrului, produce un maxim pe curba pH — timp după circa 5—6 min.

Se constată că, pe măsură ce electrozii sînt folosiţi, atingerea echilibrului şi variaţia potenţialului de asimetrie au loc cu viteză mai mică. Se spune că electrozii au îmbătrînit. Acest fenomen se produce, însă, îndeosebi, cînd se lucrează cu soluţii extrem de concentrate. Electrozii îmbătrîniţi după o utilizare îndelungată pot fi regeneraţi prin introducerea lor, timp de 2—3 min, într-o soluţie diluată de fluorură de amoniu — acid fluorhidric. După această operaţie, electrozii sînt spălaţi cu apă distilată şi sînt introduşi în soluţie tampon cu pH=10. Această regenerare nu poate fi repetată, însă, de prea multe ori, deoarece acidul fluorhidric atacă sticla, membrana subţiindu-se la fiecare operaţie.

Pentru obţinerea unor rezultate reproductibile la măsurările în domeniu puternic alcalin se recomandă să se lucreze în modul următor:

— electrozii trebuie condiţionaţi şi păstraţi în soluţie tampon cu pH=10. Înainte de prima utilizare, electrodul trebuie să fie ţinut în soluţia tampon cel puţin 4—5 ore;

— pentru măsurarea pH-ului se introduce electrodul de sticlă în soluţie proaspătă de tampon standard cu pH-ul de circa 10, se face corecţia de temperatură la pH-metru (în funcţie de temperatura soluţiei standard) şi, după ce se stabileşte echilibrul, se efectuează corecţia potenţialului de asimetrie (corecţia zero la pH-metru). Se scoate electrodul din soluţia standard, se spală cu apă distilată şi în celulă se introduce soluţia de măsurat. După introducerea electrodului se face din nou corecţia de temperatură în funcţie de temperatura soluţiei de măsurat şi se citesc pe scara aparatului valorile pH-ului la intervale de 1 min, pînă cînd acul indicator arată o valoare constantă, care poate fi considerată ca pH-ul soluţiei măsurate. Pentru o măsurare mai precisă se înlocuieşte din nou soluţia de măsurat din celulă cu soluţia standard şi se verifică dacă se obţine valoarea iniţială a standardului. Dacă acul indicator al aparatului nu revine la valoarea iniţială, diferenţa citită se însumează algebric la valoarea indicată pentru soluţia de măsurat. Rezultatele astfel obţinute sînt în bun acord cu cele obţinute cu electrodul de hidrogen. Pentru soluţii cu pH-ul de circa 14, precizia măsurărilor nu este totuşi mai bună decît $\pm 0{,}05$ unităţi de pH.

e. *Măsurarea pH-ului în soluţii puternic acide.* Aşa cum s-a arătat, în soluţiile la care termenul $\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{H_2O}$ diferă de valoarea zero, electrodul de sticlă dă indicaţii ale pH-ului care prezintă erori negative. În soluţii puternic acide, evident că activitatea apei diferă mult de unitate şi, deci, măsurările în acest domeniu trebuie să ţină seamă de acest fapt, folosind electrozi corespunzători. Astfel, la o serie de electrozi, fabricile producătoare arată că pot fi utilizaţi în soluţii începînd de la o concentraţie a acidului de 1 mol/l. Se recomandă, totuşi, ca aceşti electrozi să fie verificaţi înainte de utilizare, în raport cu un electrod de hidrogen.

Pentru soluţii mai acide decît 1 mol/l sau în cazul utilizării unor electrozi obişnuiţi, valorile pH măsurate pot fi corectate. Această operaţie se poate face cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta e = \frac{2{,}3026\, RT}{\mathfrak{F}} \lg a_{H_2O} \qquad (5.59)$$

Scanned with OKEN Scanner

în cazul în care se cunoaşte activitatea sau, bineînţeles, presiunea parţială de vapori a apei în soluţia cercetată. De asemenea, corecţia Δe poate fi calculată dacă se cunoaşte presiunea osmotică a soluţiei, cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta e = -\frac{\pi V_{H_2O}}{\mathfrak{F}} \qquad (5.60)$$

dedusă din expresia termodinamică a presiunii osmotice:

$$\pi = \frac{RT}{V_{H_2O}} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{sol}}.$$

În această relaţie p_{sol} şi p_{H_2O} reprezintă presiunea de vapori a soluţiei şi, respectiv, a apei pure, iar V_{H_2O} — volumul parţial molal al apei în soluţie.

În mod cu totul analog se pot face corecţiile măsurărilor cu electrodul de sticlă în soluţii cu tărie ionică mare sau în soluţii parţial apoase, cînd de asemenea termenul $\frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{H_2O}$ este diferit de zero.

f. *Influenţa temperaturii în măsurările de pH cu electrodul de sticlă.* Temperatura poate acţiona asupra potenţialului electrodului de sticlă prin:

— variaţia rezistenţei electrice a membranei de sticlă;
— variaţia potenţialului electrodului de referinţă intern;
— variaţia *p*H-ului soluţiei tampon interne;
— variaţia potenţialului la joncţiunea lichid-lichid a electrodului de referinţă (dacă există joncţiune);
— variaţia potenţialului de asimetrie;
— acţiunea de deteriorare superficială a membranei de sticlă.

Lengyel şi Blum [49] au arătat că rezistenţa specifică a sticlei este dată de o relaţie de forma:

$$\frac{1}{\rho} = Ae^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (5.61)$$

în care A şi Q sînt două constante caracteristice fiecărei sticle, iar celelalte notaţii au semnificaţiile uzuale. (Constantele A şi Q pentru o serie de sticle cu diferite compoziţii se pot găsi în lucrarea originală a lui Lengyel şi Blum şi, de asemenea, pot fi determinate experimental).

Din relaţia (5.61), care este în bună concordanţă cu determinările experimentale, rezultă că rezistenţa unei membrane de sticlă se micşorează rapid cu creşterea temperaturii. Se înţelege că, o dată cu creşterea temperaturii, se măreşte mult sensibilitatea măsurărilor de *p*H.

Rezistenţa electrică a electrozilor de sticlă uzuali este de 100—500 MΩ, la temperatura camerei, putînd creşte pînă la cîteva mii de megohmi, la 0°C. Desigur, la temperaturi joase, precizia măsurărilor va fi micşorată.

Aşa cum se va arăta mai departe, potenţialul standard al electrodului de calomel sau al celui de clorură de argint variază cu temperatura. Această variaţie influenţează şi potenţialul electrodului de sticlă care include un electrod de referinţă. Smirnov [50] recomandă electrodul de calomel ca electrod de referinţă intern pentru măsurări la temperaturi medii. Electrodul de calomel se deteriorează, însă, la temperaturi de peste 80°C, probabil din cauza unei reacţii de disproporţionare. Cu rezultate mai bune pot fi utilizaţi electrozii de sticlă

Scanned with OKEN Scanner

care includ un electrod de clorură de argint; aceştia pot funcţiona satisfăcător chiar la 100°C. Este necesar, însă, ca soluţia internă să fie saturată cu AgCl.

Cu bune rezultate se utilizează electrozi de sticlă cu electrod de referinţă intern de amalgam de taliu (40%) — clorură de taliu (I), propus recent de Fricke [51]. Soluţia internă este un tampon de citrat alcalin — clorură de taliu (I) sau clorură de potasiu saturată. Acest electrod poate funcţiona normal pînă la 135°C. Electrodul de amalgam de taliu poate fi utilizat şi ca electrod exterior de referinţă, realizîndu-se astfel celule electrochimice simetrice. Simetria celulei electrochimice în măsurările de *p*H la diferite temperaturi este de fapt o condiţie riguroasă, din cauza coeficienţilor de temperatură ai potenţialelor standard, care diferă de la un electrod la altul.

Variaţia temperaturii modifică, de asemenea, constantele de disociere ale electroliţilor slabi care intră în compoziţia soluţiilor tampon etalon şi deci determină ca *p*H-ul acestora să varieze. Prin urmare este necesar ca soluţia etalon internă a electrozilor de sticlă să fie astfel aleasă, încît să aibă un coeficient minim de variaţie al *p*H-ului cu temperatura. Acest obiectiv pare greu de atins. Totuşi, s-a constatat că unele soluţii tampon au un coeficient de temperatură foarte mic dacă sînt saturate cu clorură de potasiu. De exemplu, s-a observat că soluţiile tampon acid acetic—acetat de sodiu, saturate cu clorură de potasiu, au o variaţie a *p*H-ului care nu depăşeşte cîteva sutimi de unitate între 25 şi 100°C.

Se recomandă ca electrozii de sticlă folosiţi la măsurări la temperaturi înalte să fie verificaţi în ce priveşte invariabilitatea *p*H-ului soluţiei etalon interne cu temperatura. Pentru aceasta se utilizează celula electrochimică simetrică de forma:

electrod de referinţă intern	soluţie etalon internă	soluţie tampon	electrod de referinţă identic cu cel intern	(5.62)

şi se măsoară t.e.m. pentru soluţii tampon cu *p*H-uri diferite, la diferite temperaturi. Izotermele $E-pH$ obţinute trebuie să se întîlnească într-un punct care corespunde *p*H-ului soluţiei standard interne (fig. 5.16).

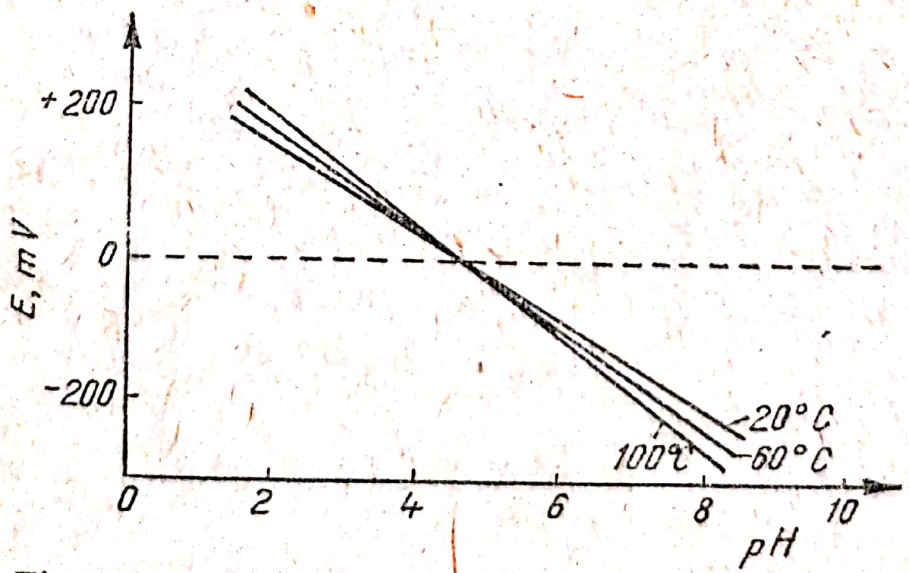


Fig. 5.16. Izotermele unei celule simetrice de tip (5.62).

Scanned with OKEN Scanner

Desigur că punctul de intersecţie al izotermelor corespunde unei tensiuni electromotoare egale cu zero.

Fricke recomandă recent [52] utilizarea, pentru măsurări la temperaturi înalte, unui electrod de sticlă care conţine un electrod de referinţă intern de amalgam de cadmiu (2%) — sulfat de cadmiu (n/3) într-o soluţie tampon cu pH=4,6. Un astfel de electrod de referinţă de amalgam de taliu — clorură de taliu (I) trebuie să prezinte un punct de intersecţie al izotermelor la pH=7.

În afara celor arătate pînă acum, la măsurări de pH la temperaturi înalte mai trebuie să se ţină seamă şi de variaţia cu temperatura a potenţialului la joncţiunea lichid-lichid şi a potenţialului de asimetrie al electrodului de sticlă. Erorile experimentale, din acest punct de vedere, se pot elimina numai prin termostatarea în întregime a a celulei (care include atît electrodul de sticlă cît şi electrodul de referinţă, inclusiv joncţiunea lichid-lichid) şi prin etalonarea pH-metrului la temperatura la care urmează să se facă măsurările. În acest scop se pot utiliza soluţiile tampon standard indicate de Bates (v. tabela 4.2) [53] şi Greeley [54], al căror pH este determinat cu precizie la diferite temperaturi între 0 şi 95°C. Pentru măsurările la temperaturi în jurul celei la care a fost etalonat aparatul, erorile se evită şi prin reglarea adecvată a pH-metrului cu ajutorul butonului compensator de temperatură.

Trebuie să se ţină seamă că electrozii de sticlă obişnuiţi, utilizaţi la temperaturi înalte, se degradează rapid din cauza unei deteriorări superficiale a membranei de sticlă. Este cunoscut faptul că, o dată cu micşorarea rezistenţei electrice a sticlei, schimbul ionic şi deci solubilizarea sticlei, se accentuează, şi deci membrana devine foarte puţin rezistentă.

Datorită necesităţilor din ce în ce mai mari privind măsurarea pH-ului la temperaturi înalte, au fost fabricaţi în ultimii ani electrozi speciali pentru utilizare îndelungată la temperaturi de circa 100°C şi chiar mai mult. Exemple de astfel de electrozi sînt: electrodul Cambridge 42518, folosit la măsurări peste 80°C, electrodul Cambridge 49518/6, folosit la măsurări între 40 şi 100°C, şi electrodul GB, fabricat de Electronic Instruments Lts., recomandat pentru temperaturi pînă la 160°C etc.

g. *Avantajele electrozilor de sticlă*. În comparaţie cu ceilalţi electrozi indicatori ai activităţii ionilor de hidrogen, electrozii de sticlă prezintă următoarele avantaje:

— funcţionează cu precizie ca electrozi indicatori ai activităţii ionilor de hidrogen într-un domeniu larg de pH, cuprins între 1 şi 10; electrozii confecţionaţi din sticlă specială de litiu pot funcţiona normal chiar pînă la pH=13;

— atingerea imediată a echilibrului permite efectuarea unor determinări rapide de serie; excepţie fac măsurările în soluţii puternic bazice;

— nu necesită introducerea în soluţia de analizat a vreunei substanţe străine şi deci nu impurifică această soluţie;

— măsurările executate cu electrodul de sticlă nu sînt influenţate de agenţii oxidanţi sau reducători aflaţi în soluţie; prezenţa aerului atmosferic sau a altor gaze, de asemenea, nu influenţează determinările;

— se pot face măsurări de pH în soluţii intens colorate, în soluţii coloidale, în emulsii şi suspensii şi, în general, în numeroase sisteme eterogene;

Scanned with OKEN Scanner

— măsurările cu electrodul de sticlă nu sînt influențate de ionii elementelor situate deasupra hidrogenului în seria potențialelor de electrod;

— poate fi utilizat pentru determinarea *p*H-ului soluțiilor netamponate;

— nu se deteriorează atît de repede în comparație cu electrodul de hidrogen.

h. *Dezavantajele electrozilor de sticlă.* Pe lîngă avantajele menționate, electrozii de sticlă prezintă și o serie de dezavantaje:

— trebuie manipulați cu atenție, din cauza fragilității membranei de sticlă (sînt și unii electrozi de construcție specială, cu o mare rezistență mecanică);

— avînd o rezistență electrică mare nu pot fi utilizați, în general, în măsurările cu punți potențiometrice obișnuite, ci necesită aparate electronice;

— potențialul electrodului de sticlă este influențat de schimbarea în timp a potențialului de asimetrie; acest lucru necesită reetalonarea electrodului din timp în timp;

— în soluții puternic bazice, puternic acide și cu tărie ionică foarte mare, electrozii obișnuiți de sticlă necesită anumite corecții ale erorilor pozitive și negative;

— în soluții neapoase și parțial apoase se obțin rezultate eronate, care de asemenea trebuie corectate.

i. *Tipuri de electrozi de sticlă.* Cel mai răspîndit electrod de sticlă este cel a cărui membrană are formă de balon. Electrozii de această formă (fig. 5.17, *a*) au diferite mărimi adecvate celulelor și scopurilor în care sînt utilizați, diametrul balonului putînd să varieze între cîțiva milimetri și 2—3 cm. Unii dintre acești electrozi necesită la măsurare numai cîteva picături de soluție, pe cînd alții sînt folosiți în măsurările industriale.

Electrozii de sticlă în formă de lance au căpătat, de asemenea, o mare răspîndire, avînd o rezistență mecanică mai mare (fig. 5.17, *b*). Alte forme de electrozi sînt reprezentate în fig. 5.17, *c* și 5.17, *d*.

Uneori se utilizează electrozi de o construcție specială, care au rezistență mecanică mare, membrana fiind protejată prin însăși forma

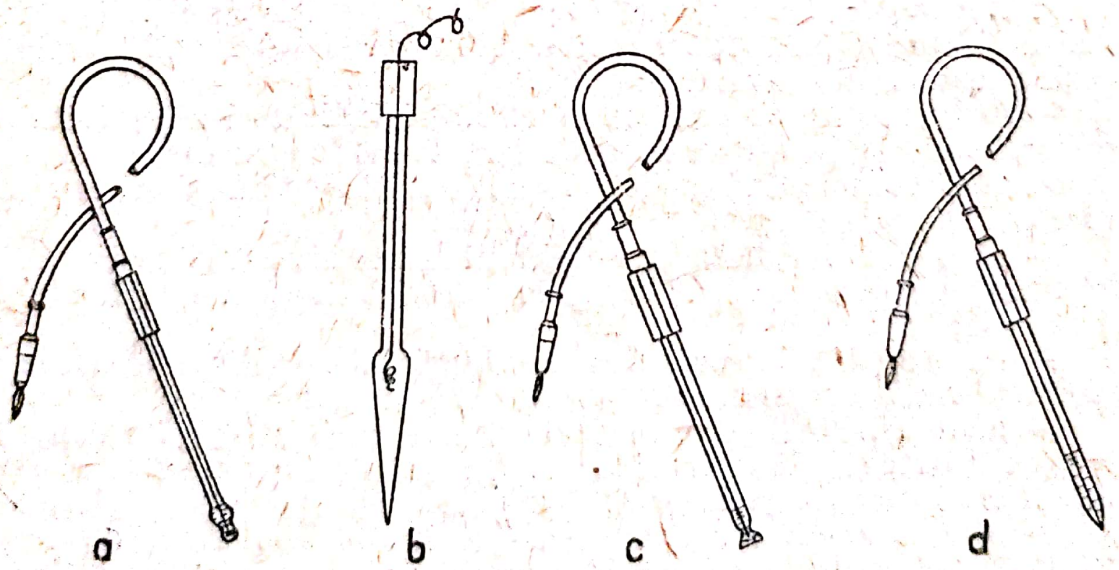


Fig. 5.17. Diferite tipuri de electrozi de sticlă.

Scanned with OKEN Scanner

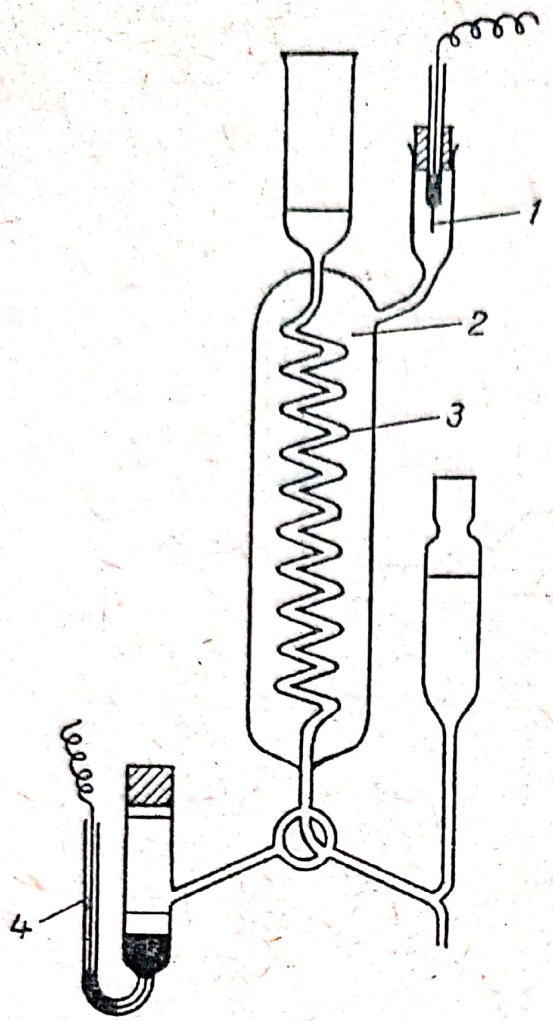


Fig. 5.18. Electrod de sticlă rezistent tip MacInnes-Belcher:
1 — electrod de referinţă; *2* — soluţie tampon; *3* — membrană de sticlă; *4* — electrod de calomel.

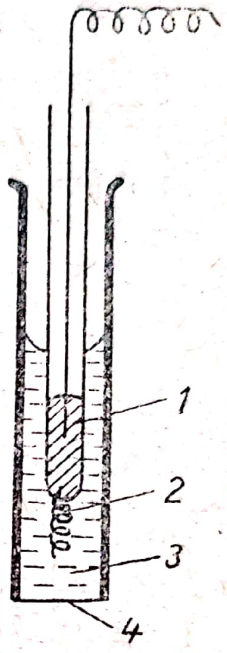


Fig. 5.19. Electrod de sticlă rezistent MacInnes-Dole:
1 — mercur metalic; *2* — electrod de referinţă; *3* — soluţie tampon; *4* — membrană de sticlă.

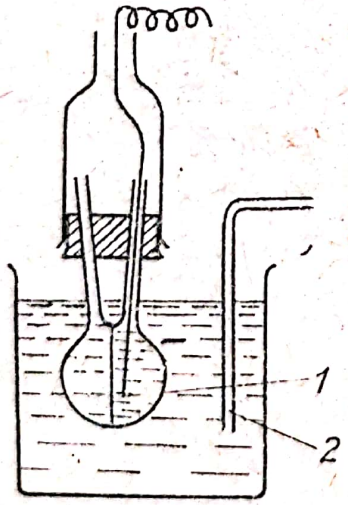


Fig. 5.20. Electrod de sticlă rezistent tip Mouquin-Garman:
1 — membrană de sticlă; *2* — punte electrolitică.

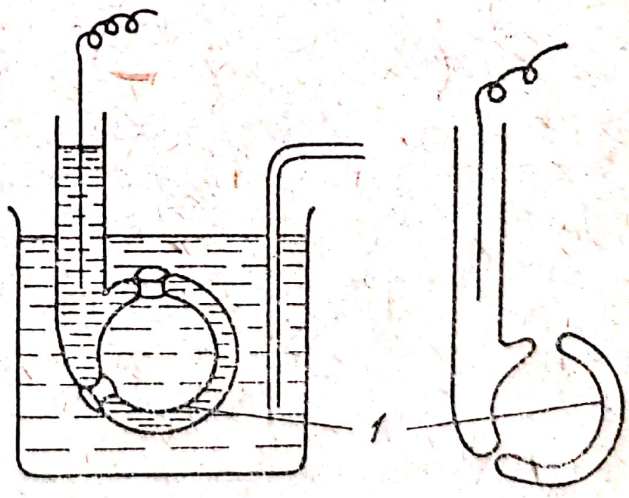


Fig. 5.21. Electrod de sticlă tip Cameron:
1 — membrană de sticlă.

Scanned with OKEN Scanner

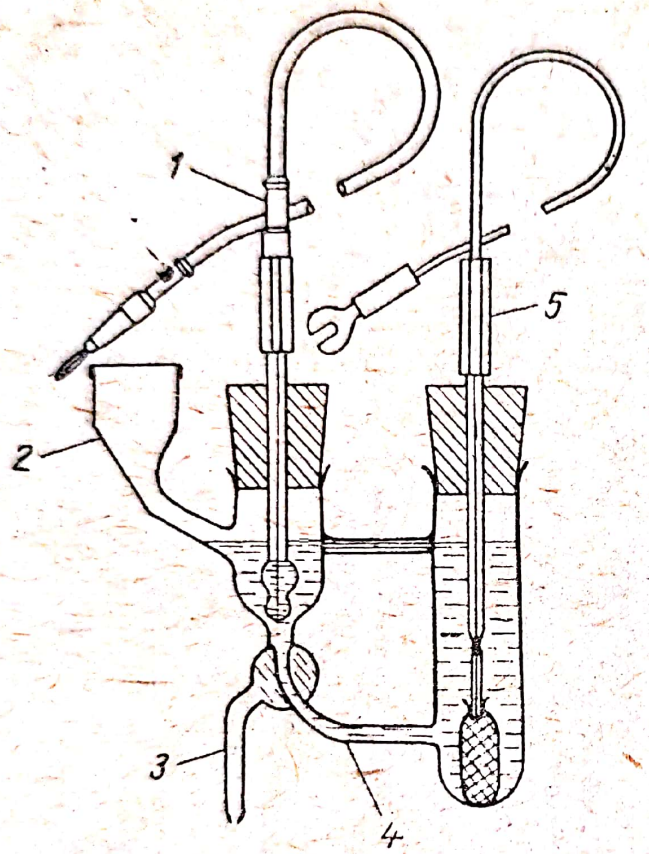


Fig. 5.22. Celulă tip Morton pentru măsurat *p*H-ul:

1 — electrod de sticlă; *2* — pîlnie de umplere; *3* — tub de golire; *4* — punte electrolitică; *5* — electrod de calomel.

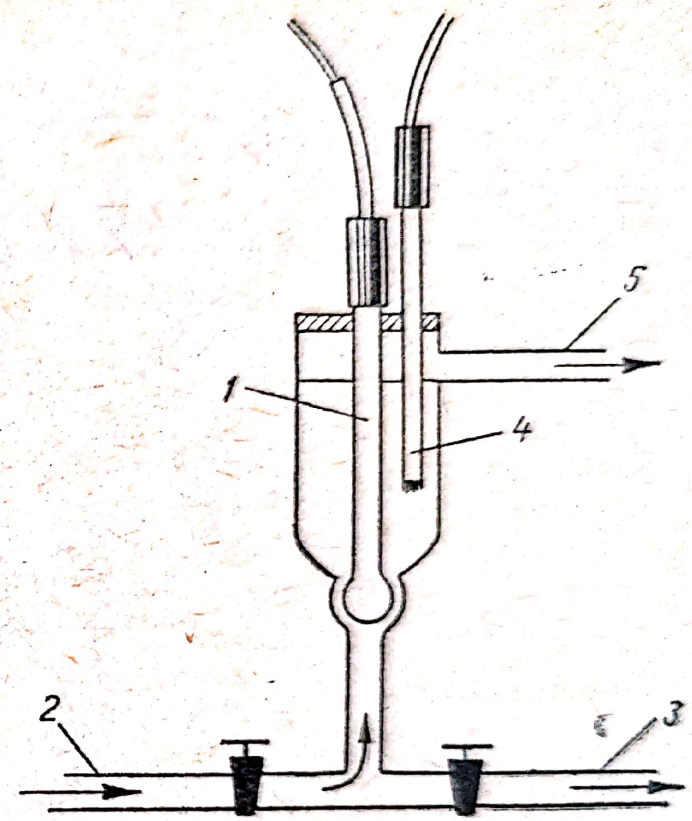


Fig. 5.23. Celulă uzuală, cu electrod de sticlă, pentru măsurat *p*H-ul.

1 — electrod de sticlă; *2* — tub de umplere; *3* — tub de golire; *4* — electrod de calomel; *5* — orificiu de evacuare a aerului.

Scanned with OKEN Scanner

electrodului. Astfel este electrodul de tip MacInnes-Belcher [55] (fig. 5.18), electrodul tip MacInnes-Dole (fig. 5.19), electrodul tip Mouquin-Garman [56] (fig. 5.20) și electrodul tip Cameron [57] (fig. 5.21). În toate aceste tipuri de electrozi, membrana de sticlă se găsește în interiorul electrodului, bine protejată împotriva șocurilor mecanice. În fig. 5.22 și 5.23 sînt reprezentate două dintre cele mai utilizate celule de măsurat *p*H-ul cu electrodul de sticlă.

În afară de tipurile de electrozi descrise mai sus se fabrică și alte tipuri adecvate unor măsurări speciale în biochimie, în medicină, agricultură etc.

B. Electrozi de referință

În determinările de *p*H, potențialul electrodului care indică activitatea ionilor de hidrogen se măsoară în raport cu potențialul constant al unui electrod de referință; rolul electrodului de referință este tocmai de a menține acest potențial constant.

Alegerea electrodului de referință se face de la caz la caz, ținînd seamă de următorii factori:

— coeficientul de temperatură al electrodului de referință, în cazul măsurărilor la temperaturi înalte;

— simetria celulei electrochimice, în unele determinări cu electrodul de sticlă;

— tipul celulei electrochimice utilizat: cu joncțiune sau fără joncțiune lichid-lichid;

— gradul de reproductibilitate al electrodului în funcție de precizia cerută măsurării.

În general sînt utilizați electrodul de calomel și electrodul de clorură de argint, dintre care primul este cel mai răspîndit. Totuși, în măsurările de mare precizie, cu elemente fără joncțiune lichid-lichid, se utilizează aproape exclusiv electrodul de clorură de argint, care are o mai bună reproductibilitate. În ultimul timp, electrodul de amalgam de taliu — clorură de taliu (I) capătă tot mai multe utilizări, în special în măsurările de *p*H la temperaturi înalte. Uzinele din Jena fabrică un astfel de electrod, cunoscut sub denumirea de *electrod Thalamid*.

Electrozii de referință fac parte din categoria electrozilor de tipul al doilea, care sînt formați dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă și cu soluția saturată a acestei sări. De exemplu, electrodul de clorură de argint este format din argint metalic acoperit cu clorură de argint solidă, introdus în soluție saturată de clorură de argint. Potențialul unui astfel de electrod este dat de relația:

$$e = e^\circ + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln m_{Ag^+}. \qquad (5.63)$$

Concentrația ionilor de argint în soluția saturată de clorură de argint fiind legată de concentrația ionilor de clor prin produsul de solubilitate $PS = m_{Ag^+} m_{Cl^-}$ se obține:

$$e = e^\circ + \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{PS}{m_{Cl^-}} \qquad (5.64)$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind concentrațiile cu activități și înglobînd toată partea constantă a ecuației într-un singur termen, rezultă:

$$e = e^\circ - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{Cl^-}. \qquad (5.65)$$

Potențialul unui electrod de tipul al doilea este deci reversibil în raport cu anionul[1]. Prin urmare, electrodul de argint — clorură de argint poate fi considerat ca un electrod de clor avînd, însă, un potențial standard diferit.

O proprietate deosebit de utilă a electrozilor de tipul al doilea este mica lor tendință de polarizare. Această proprietate face ca potențialul acestor electrozi să fie foarte stabil și reproductibil.

1. Electrodul de calomel

Electrodul de calomel, reprezentat schematic mai jos, este format din mercur și calomel [clorură de mercur (I), clorură mercuroasă] în soluție de clorură de potasiu, și este reversibil în raport cu ionii de clor:

$$Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl \qquad (5.66)$$

Este electrodul de referință cel mai mult utilizat în măsurările de *p*H. Electrodul de calomel a fost introdus pentru prima dată de Ostwald, în 1890. În urma cercetărilor detaliate, îndeosebi în legătură cu influența oxigenului asupra potențialului electrodului de calomel, s-a constatat o reproductibilitate de 0,1 mV a măsurărilor cu acest electrod [58].

Sînt utilizate patru tipuri de electrozi de calomel, în funcție de concentrația clorurii de potasiu:

a) electrodul de calomel 0,1 n;
b) electrodul de calomel 1 n;
c) electrodul de calomel 3,5 n;
d) electrodul de calomel saturat.

Electrodul de calomel saturat este cel mai utilizat dintre cele patru tipuri, deși prezintă unele dezavantaje în comparație cu ceilalți. Astfel, acest electrod are un coeficient al variației potențialului cu temperatura mai mare, are un potențial standard mai puțin reproductibil și manifestă o oarecare instabilitate în primele 10 luni după preparare. Cu toate acestea, electrozii de calomel nesaturați nu sînt preferați, deoarece aceștia prezintă dezavantajul introducerii unei a doua joncțiuni lichid-lichid[2] (între soluția 0,1 n, 1 n sau 3,5 n de clorură de potasiu și soluția saturată de KCl a punții electrolitice).

Electrodul de calomel saturat poate fi utilizat cu rezultate bune și la temperaturi înalte (pînă la 80°C), deoarece prezența în soluție a calomelului în fază solidă asigură saturarea la orice temperatură.

---

[1] Există și electrozi de tipul al doilea, reversibili în raport cu ionii de hidrogen. Astfel de electrozi sînt cei de metal—oxid metalic, ca: $Sb|Sb_2O_3$; Hg|HgO etc.

[2] Puntea de KCl care implică un potențial minim la joncțiunea KCl || soluție de măsurat, conține o soluție saturată de KCl.

Scanned with OKEN Scanner

Peste 80°C, acest electrod dă însă indicaţii eronate, din cauza reacţiei de disproporţionare [59]:

$$Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2.$$

a. *Confecţionarea electrodului de calomel.* După ultimele cercetări se recomandă următorul mod de confecţionare a electrodului de calomel: se amestecă bine, prin agitare puternică, mercur metalic şi calomel uscat, ambele de înaltă puritate, şi se introduce acest amestec deasupra unui strat de mercur metalic, care se găseşte în vasul de sticlă al electrodului. Contactul electric între mercurul metalic şi borna de conectare a electrodului se face printr-o sîrmă de platină bine curăţită într-un amestec de o parte apă regală şi o parte apă, şi spălată apoi îndelung cu apă distilată. Sîrma de platină poate fi fixată, fie într-un tub de sticlă (fig. 5.24, *a*), fie direct în peretele vasului (fig. 5.24, *b*). Astfel preparat, electrodul este umplut cu soluţia de clorură de potasiu cu concentraţia de 0,1 n, 1 n, 3,5 n sau saturată. Pentru a împiedica pătrunderea soluţiei între peretele vasului şi stratul de mercur se recomandă ca, în prealabil, interiorul vasului să fie acoperit cu o peliculă foarte fină de ulei de silicon. Pentru aceasta, vasul electrodului este spălat cu amestec oxidant cromic

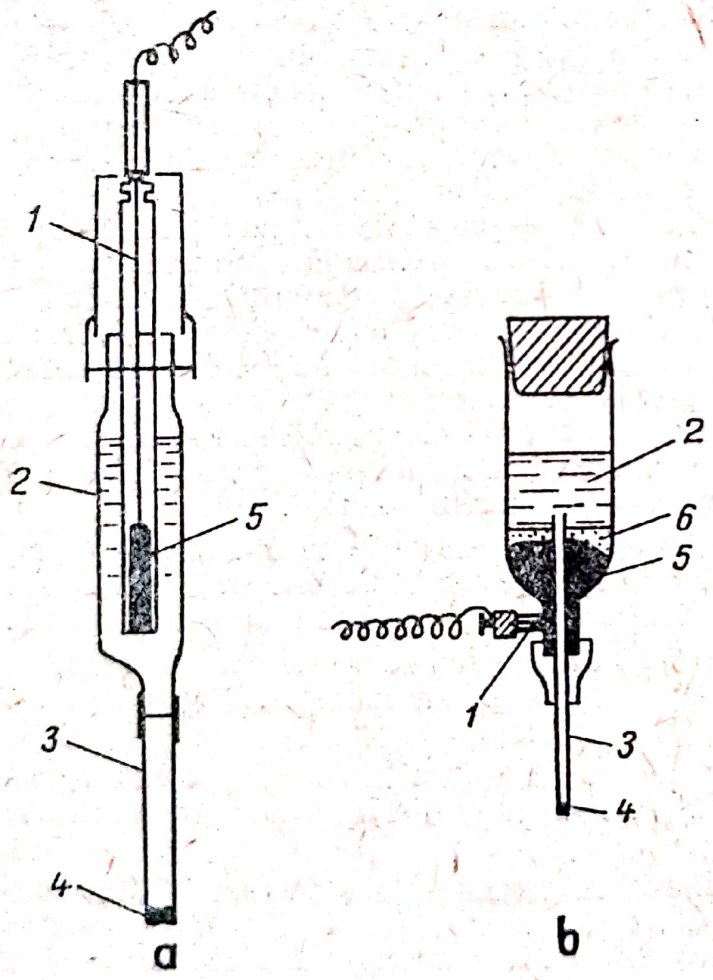


Fig. 5.24. Electrozi de calomel:
1 — sîrmă de platină; *2* — soluţie saturată de KCl; *3* — sifon electrolitic; *4* — masă poroasă; *5* — mercur; *6* — pastă de mercur + calomel.

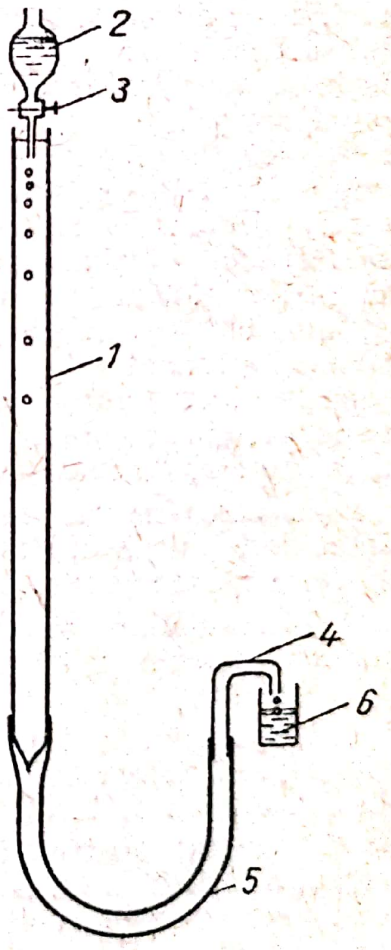


Fig. 5.25. Instalaţie pentru spălarea mercurului.

Scanned with OKEN Scanner

şi apoi este clătit cu o soluţie 1% de ulei de silicon în tetraclorură de carbon.

Atît mercurul metalic cît şi calomelul şi clorura de potasiu trebuie purificate în prealabil cu foarte multă atenţie.

Încercările de a prepara electrozi de calomel cu produse comerciale chiar de cea mai bună calitate nu au dat rezultate satisfăcătoare [60].

b. *Purificarea mercurului*. Pentru a obţine electrozi de calomel cu un potenţial constant şi reproductibil este necesară o purificare a mercurului metalic. În acest scop, produsul comercial de puritate p. a. este supus întîi unei electrolize, fiind folosit ca anod într-o soluţie 2% de acid azotic p. a., la o densitate de curent anodic de 0,005 A/dm^2 [59].

În timpul electrolizei, care durează 30 de ore, atît soluţia cît şi mercurul trebuie agitate continuu.

Apoi mercurul se spală prin trecerea lui, în ploaie fină, printr-un tub de sticlă (*1*, fig. 5.25), lung de 1—1,5 m, conţinînd o soluţie 10% de acid azotic p. a. şi 5% azotat de mercur (I) p. a. în apă distilată.

Mercurul se introduce în pîlnia *2*, legată cu un tub de sticlă efilat, cu ajutorul unui tub de cauciuc sau de polietilenă, care se poate închide cu clema *3*. Prin tubul de sticlă *4*, legat de tubul *1*, printr-un tub de polietilenă *5*, se scurge mercurul purificat, în vasul *6*. Instalaţia se pune în funcţiune în modul următor. Se introduce mercurul, purificat prin electroliză, în tubul *1*, pînă la o înălţime de 2—3 cm. Se ridică tubul *4* cu cîţiva centimetri deasupra acestui nivel şi se umple tubul *1* cu soluţia de acid azotic—azotat de mercur; se fixează pe stativ pîlnia *2*, astfel încît tubul efilat să pătrundă în soluţie, şi apoi se reglează înălţimea tubului *4* astfel, încît mercurul din tubul *1* să aibă o înălţime cît mai mică, excesul scurgîndu-se în vasul *6*. Dacă prin această operaţie nivelul lichidului din tubul *1* coboară sub vîrful tubului efilat al pîlniei cu mercur, se mai adaugă soluţie în tubul *1*, pînă la nivelul anterior. Se deschide apoi clema *3* şi mercurul începe să curgă prin soluţie într-o ploaie fină, adunîndu-se în partea inferioară a tubului *1*, de unde se scurge continuu în vasul *6*.

Trecerea mercurului prin această instalaţie se face de 3—4 ori, înlocuind soluţia din tubul *1* la fiecare două treceri. În sfîrşit se fac trei treceri ale mercurului prin apă distilată, utilizînd aceeaşi instalaţie.

După spălare cu apă distilată, mercurul se usucă în vasul *4*, absorbind resturile de apă cu hîrtie de filtru cantitativă (pentru a nu lăsa scame).

După spălare şi uscare, mercurul se distilă de două ori la o presiune joasă (circa 30 mm Hg), într-unul din aparatele reprezentate în fig. 5.26 şi 5.27.

Aparatul pentru distilarea mercurului, tip Perovici [61], este constituit dintr-un balon Claisen *1* de 250 sau de 500 ml, prevăzut cu un refrigerent de aer *2*, legat cu un tub barometric *3*, al cărui capăt inferior, tăiat oblic, pătrunde pînă la fundul vasului *5*, prin dopul de cauciuc *4*. În vasul *5* trebuie să se introducă în prealabil o cantitate suficientă de mercur pur, astfel încît, după aspirarea mercurului în tubul barometric, capătul inferior al acestuia să rămînă complet în mercur. Prin tubul *6* al balonului Claisen se introduce mercurul

Scanned with OKEN Scanner

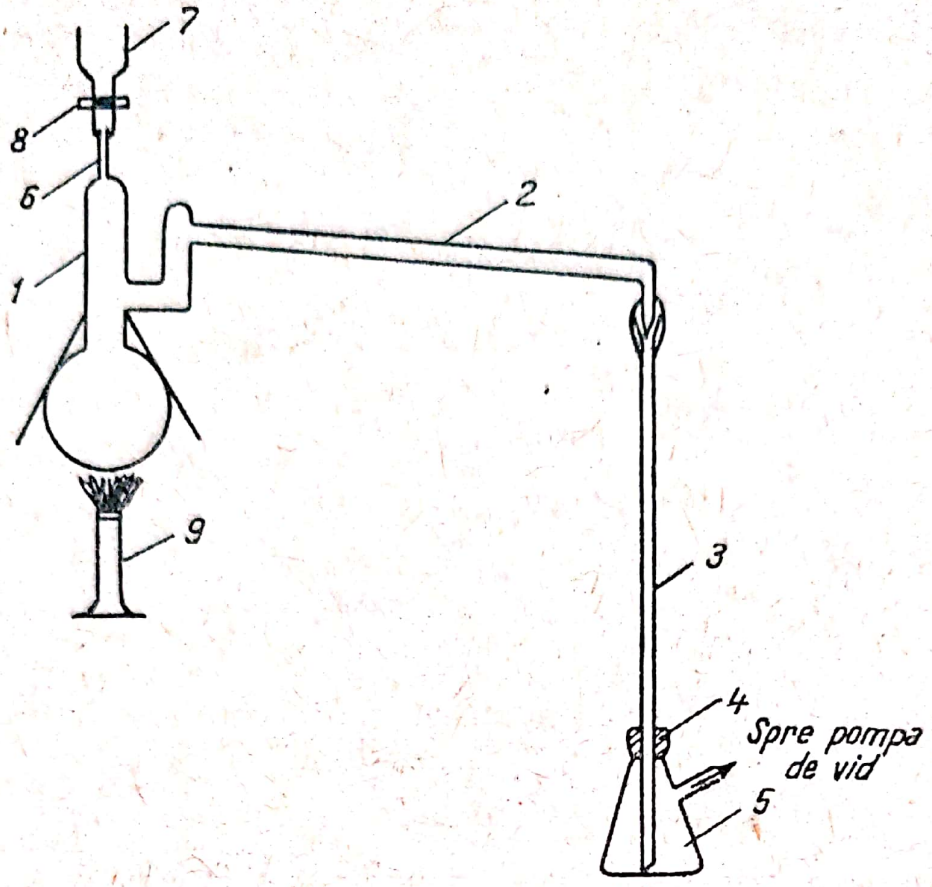


Fig. 5.26. Aparat Perovici pentru distilarea mercurului.

din pîlnia *7* şi apoi se strînge clema *8*, pentru a închide complet comunicaţia cu atmosfera. În aparat se face vid de 30—50 mm Hg, cu ajutorul unei pompe de vid, şi se aprinde becul de gaz *9*, la început cu o flacără mică, după care aceasta se măreşte treptat. După începerea distilării se opreşte pompa de vid şi se lasă ca aerul să intre încet în vasul *5*. În acest moment, mercurul din vasul *5* se ridică în tubul barometric *3*, indicînd vidul din aparat. Flacăra becului trebuie să fie astfel reglată, încît zona de condensare a mercurului în refrigerent să nu depăşească 3/4 din lungimea acestuia. Dacă nu se dispune de mercur purificat pentru umplerea iniţială a tubului barometric se lasă ca aparatul să distile, sub acţiunea pompei de vid, pînă cînd se adună în vasul *5* mercur suficient, iar apoi se opreşte pompa.

Aparatul pentru distilarea mercurului, reprezentat în fig. 5.27, este format din rezervorul de mercur *1*, legat prin tubul de cauciuc sau de polietilenă *2* cu balonul *3*, care se umple cu mercur din vasul *1*, pînă la 0,5 cm sub capătul tubului *4*. Tubul de sticlă *4* se lărgeşte foarte mult în partea inferioară, formînd balonul *5*, care are şi rolul de refrigerent. Din vasul *5*, mercurul se scurge în capilara *6* şi, mai departe, în vasul *7*. Iniţial, în aparat se face vid de 30—50 mm Hg, cu ajutorul unei pompe de vid. Mercurul se încălzeşte cu becul de gaz *8*, aşezat sub balonul *3*, aşa cum se vede în figură.

După distilare, suprafaţa mercurului trebuie să fie perfect lucioasă. Mercurul obţinut se păstrează în vase de polietilenă sau de porţelan închise etanş. Toate operaţiile de purificare a mercurului se fac deasupra unei tăvi de material plastic sau de metal smălţuit, cu

Scanned with OKEN Scanner

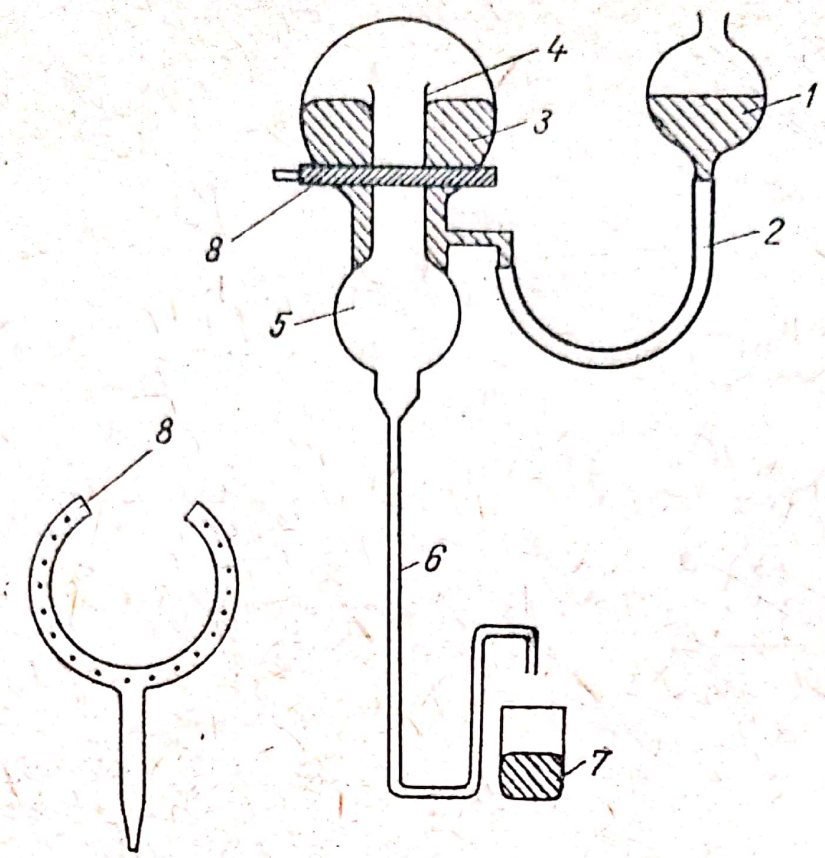


Fig. 5.27. Aparat uzual pentru distilarea mercurului.

dimensiuni de 30/40 cm, pentru a evita răspîndirea mercurului în laborator.

c. *Prepararea clorurii de mercur (I) (calomel) de înaltă puritate.* Clorura de mercur (I), necesară electrodului de calomel, se obţine prin electroliza unei soluţii de acid clorhidric foarte pur, cu concentraţie 1 n, folosind un anod de mercur purificat în modul indicat la paragraful precedent şi un catod de platină [60]. Spaţiul anodic este separat de cel catodic printr-o punte electrolitică ce conţine de asemenea acid clorhidric 1 n. În tot timpul electrolizei, soluţia şi mercurul din spaţiul anodic se agită energic cu ajutorul unui agitator mecanic de sticlă. Prin trecerea curentului, suprafaţa mercurului se acoperă cu un strat de calomel care, prin agitare, se desprinde şi trece, sub forma unei suspensii, în soluţia de electrolit. O densitate a curentului anodic de 0,2—2 A/dm² nu influenţează proprietăţile calomelului obţinut. Produsul rezultat prin această metodă are o culoare cenuşie închisă, din cauza prezenţei mercurului fin divizat, care este antrenat o dată cu desprinderea calomelului de pe suprafaţa anodului. După electroliză se continuă agitarea suspensiei timp de cîteva ore, pentru ca soluţia să devină saturată în clorură de mercur (I). Produsul obţinut se păstrează în vase închise, sub soluţia-mamă de electrolit.

Uneori, clorura de mercur (I) pentru scopuri electrochimice poate fi preparată şi pe cale chimică, prin precipitare cu o soluţie diluată de acid clorhidric (2 n) foarte pur (lipsit de Br^-) dintr-o soluţie diluată de azotat de mercur (I) (40 g/l) [62,63] în acid azotic (0,1 n), în prezenţă de mercur metalic. Clorura de mercur (I) astfel preparată se spală

de cel puţin şase ori, prin decantare, cu soluţie normală de clorură de potasiu şi apoi se agită energic cu mercur metalic, asigurîndu-se reducerea clorurii de mercur (II), care se poate forma în clorura de mercur (I). Agitarea prealabilă cu mercur metalic asigură electrodului de calomel preparat o reproductibilitate de $\pm 0{,}2$ mV. Reproductibilitatea potenţialului de electrod scade la ± 1 mV, dacă clorura de mercur (I) nu a fost agitată cu mercur metalic.

d. *Purificarea clorurii de potasiu.* Urmele de bromură care pot exista în clorura de potasiu au o influenţă deosebită asupra potenţialului electrozilor de calomel şi, de aceea, se recomandă o purificare prealabilă a clorurii de potasiu. Cea mai bună metodă de purificare a clorurii de potasiu este precipitarea sării cu acid clorhidric gazos [64]. Prin trei precipitări cu acid clorhidric gazos ale unei cloruri de potasiu care conţine 0,1% mol bromură de potasiu se obţine un produs care conţine numai 0,001% mol bromură. Recristalizările din apă sau cu alcool sînt de 3—5 ori mai puţin eficiente decît precipitarea cu acid clorhidric gazos.

Practic, se trece acid clorhidric gazos, obţinut prin picurarea acidului clorhidric concentrat în acid sulfuric concentrat, prin soluţia saturată de clorură de potasiu. Precipitatul obţinut este separat pe o pîlnie cu masă filtrantă de sticlă şi este spălat cu apă distilată în porţiuni mici. După o uscare preliminară la 110°C pe pîlnia filtrantă, masa cristalină se sfărîmă şi se usucă la 180°C. Deşi în acest mod se obţine o îndepărtare convenabilă a urmelor de bromură, totuşi metoda prezintă dezavantajul că se obţine un produs care include acid clorhidric. Îndepărtarea acidului clorhidric din clorura de potasiu nu se poate face decît prin topirea sării, dar dacă această topire are loc în aer, produsul obţinut devine slab alcalin. Se recomandă topirea clorurii de potasiu într-un curent de azot uscat la 1000°C, cînd se obţine un produs a cărui alcalinitate liberă nu depăşeşte 0,001% [64]. Se foloseşte, în acest scop, un creuzet de platină introdus într-un vas de cuarţ prevăzut cu capac, prin care trece un tub de cuarţ care conduce azotul uscat în interiorul vasului. Produsul topit se răceşte, de asemenea, sub un curent de azot uscat. În mod asemănător se poate purifica clorura de sodiu utilizată în acelaşi scop.

e. *Precauţiuni necesare la obţinerea unor electrozi de calomel cu înalt grad de reproductibilitate.* În anul 1951 , Hills şi Ives [65] au întreprins un studiu aprofundat asupra diferitelor procedee de preparare a electrozilor de calomel, stabilind modul de obţinere a unor electrozi cu un înalt grad de reproductibilitate. Ei au atras atenţia asupra a cinci factori care trebuie luaţi în seamă.

O x i g e n u l d i z o l v a t. Este necesar ca mercurul electrodului de calomel să nu vină în contact cu soluţiile care conţin oxigen. S-a observat că suspensia de clorură de mercur (I) şi mercur, stînd un timp mai îndelungat în soluţie de clorură de potasiu, lichidul devine alcalin. Acest fenomen este atribuit unei oxidări lente a mercurului de către oxigenul aflat în soluţie:

$$2Hg + 1/2\, O_2 + 2Cl^- + H_2O \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2OH^- \qquad (5.67)$$

Această reacţie aduce o pierdere în ioni de clor în soluţiile diluate de clorură de potasiu, fapt care provoacă o variaţie a potenţialului de electrod. De aici rezultă că precauţiunea de mai sus este necesară, în special, la electrozii de calomel nesaturaţi, pe cînd la cei concentraţi sau saturaţi, efectul oxidării este neînsemnat.

Scanned with OKEN Scanner

Agitarea mecanică. La obținerea pastei de mercur — calomel — soluție de clorură de potasiu este greu să se evite complet oxigenarea amestecului. În acest caz, electrodul își modifică potențialul la mișcări. Acest inconvenient este înlăturat utilizîndu-se un strat foarte subțire de calomel.

Mărimea cristalelor de calomel. Aceste cristale nu trebuie să depășească 5 μ. Cristale mici de calomel se obțin numai prin electroliză, așa cum s-a arătat anterior. Modificările suferite în timp de electrozii de calomel se datoresc tocmai măririi cristalelor, însoțită de o schimbare a culorii în galben.

Interacțiunea mercurului cu calomelul. Este necesar ca mercurul și calomelul să acționeze unul asupra celuilalt în stare uscată, înainte de introducerea soluției. Din această cauză, mercurul și calomelul trebuie bine amestecate și frecate cîteva minute, pînă cînd se formează o peliculă fină de culoare cenușie, aderentă la suprafața mercurului. Această operație asigură obținerea unui electrod de calomel complet depolarizat.

Soluția de clorură de potasiu. Această soluție se adaugă numai după efectuarea operației indicate anterior; în prealabil trebuie, însă, să se îndepărteze aerul din soluție prin barbotare cu azot purificat. Este necesar, de asemenea, să se împiedice pătrunderea soluției între stratul de mercur metalic și pereții vasului, prin ungerea acestora cu ulei de silicon, astfel încît să se formeze o peliculă foarte fină de ulei. Prin respectarea tuturor acestor precauțiuni se obțin electrozi de calomel cu un înalt grad de reproductibilitate, care atinge $\pm 0{,}01$ mV și nu se constată nici un efect de polarizare. Potențialul acestor electrozi este stabil după 2—4 ore de la preparare. După unii autori, electrozii de calomel preparați pe această cale sînt superiori electrozilor de argint—clorură de argint.

f. *Potențialul electrodului de calomel.* Tensiunea electromotoare a celulei electrochimice:

$$Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-(a=1),H^+(a=1)|H_2\ (Pt) \qquad (5.68)$$

reprezintă tocmai potențialul standard al electrodului de mercur-clorură de mercur (I). În literatura de specialitate se indică pentru acest potențial standard valori cuprinse între $-0{,}2677$ V și $-0{,}2680$ V [66, 67]. Desigur că aceste valori ale potențialului sînt necesare atunci cînd electrodul de calomel este utilizat în celule fără joncțiune lichid-lichid de tipul (5.68). În realitate, astfel de celule sînt utilizate foarte rar. În general, în celulele fără joncțiune lichid-lichid se utilizează drept electrod de referință electrodul de argint — clorură de argint, care prezintă o serie de avantaje față de electrodul de calomel. Acesta din urmă este utilizat foarte mult, în schimb, în celulele cu joncțiune lichid-lichid de forma:

$$(Pt)H_2|H^+||KCl\ (0{,}1\ n,\ 1n\ sau\ saturată)\ |Hg_2Cl_2|Hg \qquad (5.69)$$

Dacă activitatea ionilor de hidrogen în celula (5.69) este egală cu unitatea, atunci tensiunea electromotoare a acestei celule reprezintă tocmai suma: potențialul standard aparent + potențialul la joncțiunea lichid-lichid: $(e^{\circ\prime}+e_j)$.

În tabela 5.3 sînt date valorile sumei $(e^\circ + e_j)$ pentru diferite tipuri de electrozi de calomel, la 25°C.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.3. Valorile $(e'+e_j)$ pentru diferite tipuri de electrozi de calomel, la 25°C [68, 69]

Tipul de electrod	0,1 n	1 n	3,5 n	saturat
$e'+e_j$	+0,337 V	0,284 V	0,250 V	0,245 V

Dacă compartimentul electrodului de calomel este legat de compartimentul electrodului de hidrogen printr-o punte electrolitică de clorură de potasiu saturată, atunci tensiunea electromotoare a celulei respective va include şi potenţialul care apare la joncţiunea KCl (saturat)||KCl (0,1 n, 1 n sau 3,5 n). Aceste potenţiale pot avea valori apreciabile, care ajung la cîteva zeci de milivolţi.

Electrozii de calomel se caracterizează printr-o polarizare foarte mică sub influenţa curentului electric. La electrozii de calomel saturaţi s-a observat că densitatea maximă de curent care poate fi folosită la acest tip de electrozi, cînd aceştia constituie anodul unei pile, este de 15 $\mu A/cm^2$. Electrodul de calomel saturat poate funcţiona timp de circa 5 ore sub acest curent, fără a se polariza. La folosirea în calitatea de catod, electrodul de calomel saturat poate rezista la polarizare mai bine decît în calitatea de anod.

Influenţa temperaturii asupra potenţialului electrozilor de calomel. Determinîndu-se tensiunea electromotoare a celulei de tipul (5.68), la diferite temperaturi între 0 şi 60°C, s-a stabilit [63] relaţia care exprimă valoarea potenţialului standard al electrodului de calomel la diferite temperaturi:

$$e_t^\circ = 0{,}266469 - 3{,}46466\cdot10^{-4}(t-30) - 2{,}86482\cdot10^{-6}(t-30)^2 + \\ + 8{,}5384\cdot10^{-10}(t-30)^3, \qquad (5.70)$$

în care t reprezintă temperatura, în °C.

În mod similar, prin măsurarea tensiunii electromotoare a celulei de forma

$$Ag|AgCl|KCl|Hg_2Cl_2|Hg \qquad (5.71)$$

la diferite temperaturi între 5 şi 70°C, şi luîndu-se ca bază potenţialul standard al electrodului de calomel, la 25°C, s-a stabilit o relaţie asemănătoare cu relaţia (5.70), care permite, de asemenea, să se calculeze valoarea e° la diferite temperaturi în domeniul indicat [70]:

$$e_t^\circ = 0{,}26797 - 3{,}055\cdot10^{-4}(t-25) - 2{,}280\cdot10^{-6}(t-25)^2 + 3{,}0\cdot10^{-9}(t-25)^3. \qquad (5.72)$$

În tabela 5.4 se prezintă valorile potenţialului standard pentru electrodul de calomel după Grzybowski [63] la diferite temperaturi, între 0 şi 60°C. Aceste valori sînt în bună concordanţă cu cele obţinute de alţi autori.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.4. Valorile potențialului standard (e°) pentru electrodul de calomel la diferite temperaturi, în V

Temperatura, °C	Valorile e° după:			
	Grzybowski [63]	Gerke [62]	Müller [58]	Hills [67]
0	0,27406			
5	0,27321	0,2728		
10	0,27218			
15	0,27099	0,2707		
20	0,26962			
25	0,26812	0,2679	0,2680	0,26796
30	0,26648			
35	0,26468	0,2646		
40	0,26276	0,2627		
45	0,26068			
50	0,25841			
55	0,25613			
60	0,25376			

Din datele tabelei 5.4 rezultă că coeficientul de temperatură al potențialului standard pentru electrodul de calomel este cuprins între circa 0,2 mV/°C, la temperaturi sub 25°C, și crește pînă la circa 0,4 mV/°C, la temperaturi mai înalte.

În mod asemănător, în tabela 5.5 sînt date valorile potențialelor $e^{\circ\prime}+e_j$ pentru electrozii de calomel 0,1 n, 1 n și saturat la diferite temperaturi între 12,5 și 90°C [68, 69].

Tabela 5.5. Valorile ($e^{\circ\prime}+e_j$) pentru diferite tipuri de electrozi de calomel la diferite temperaturi, în V [68, 69]

Temperatura °C	0,1 n	1 n	saturat
12,5	—	0,287	—
15	—	—	0,2525
18	0,3380	0,2864	0,2500
20	0,3378	—	0,2488
25	0,3371	0,2846	0,2458
30	0,3370	—	—
34	0,337	0,284	—
38	—	—	0,2350
40	0,3359	—	—
50	0,3344	—	—
53	0,333	0,278	—
60	0,3321	—	—
63	0,331	0,275	—
75	0,330	0,270	—
91	0,324	0,263	—

Scanned with OKEN Scanner

Din tabela 5.5 rezultă că influența temperaturii asupra potențialelor ($e^\circ + e_j$) scade o dată cu concentrația clorurii de potasiu în soluția electrodului.

g. *Tipuri de electrozi de calomel.* Majoritatea electrozilor de calomel se confecționează din tuburi de sticlă închise în partea inferioară cu un perete poros. Acest tub, care include electrodul propriu-zis, se introduce într-un al doilea tub, cu un diametru mai mare și de o formă specială, care constituie puntea electrolitică de clorură de potasiu. Tubul-punte este închis la partea inferioară fie cu un dop de masă poroasă, fie printr-un orificiu fin astupat cu un fir de azbest, sau chiar cu un dop șlefuit. În acest din urmă caz, contactul electric se face prin pelicula de lichid care pătrunde între pereții șlefuiți.

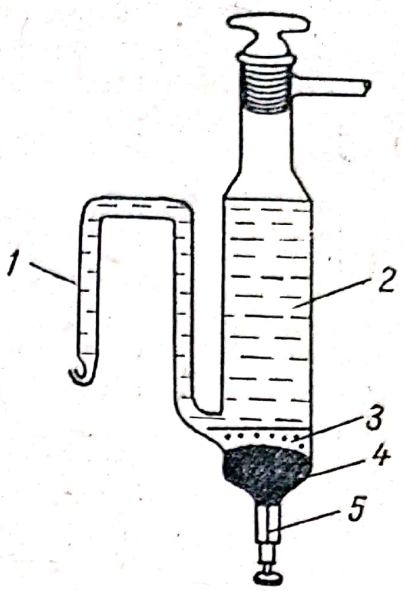


Fig. 5.28. Electrod de calomel cu sifon electrolitic lateral:
1 — punte electrolitică; *2* — soluție saturată de KCl; *3* — pastă de $Hg + Hg_2Cl_2$; *4* — mercur; *5* — sîrmă de platină.

Tipurile mai vechi de electrozi de calomel au o punte electrolitică formată dintr-un tub de sticlă lateral, așa cum se vede în fig. 5.28.

La primele tipuri de electrozi, legătura electrică între masa de mercur a electrodului și borna de conectare se făcea prin intermediul unei sîrme de platină sudată în capătul unui tub subțire de sticlă. La electrodul din fig. 28, legătura se face prin sîrma de platină introdusă chiar prin peretele vasului de electrod.

2. Electrodul de argint-clorură de argint

Electrodul de argint-clorură de argint, deși mai puțin răspîndit decît electrodul de mercur-clorură de mercur (I), a căpătat în ultimul timp o largă utilizare, îndeosebi în celulele electrochimice fără joncțiune lichid-lichid. Acest electrod s-a dovedit foarte util atît în măsurările de *p*H, cît și în numeroase studii asupra proprietăților termodinamice ale soluțiilor de electroliți.

Electrodul de argint-clorură de argint a făcut obiectul a numeroase lucrări, unele recente [71—73], în care se expun atît modul de preparare, cît și determinarea potențialului standard de electrod la diferite temperaturi și în diferiți dizolvanți.

Reacția electrochimică care se produce pe electrodul de argint-clorură de argint este următoarea:

$$Ag(s) + Cl^- \rightleftarrows AgCl(s) + e \qquad (5.73)$$

din care rezultă că electrodul este reversibil față de ionii de clor. Oxigenul dizolvat din aer poate provoca, în soluțiile acide la electrod, reacția:

$$2Ag + 2H^+ + 2Cl^- + \frac{1}{2} O_2 = 2AgCl + H_2O \qquad (5.74)$$

Scanned with OKEN Scanner

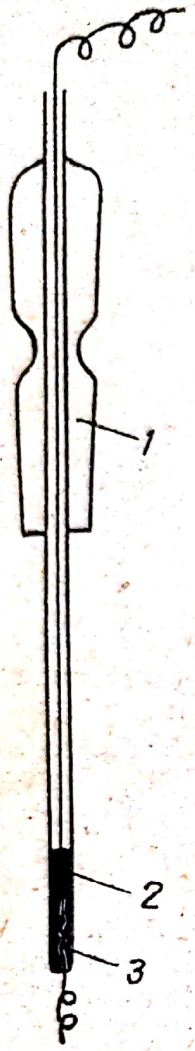


Fig. 5.29. Electrod de argint-clorură de argint: *1* — dop şlefuit; *2* — contact de mercur; *3* — sîrmă de platină.

care duce la o micşorare a concentraţiei ionilor de clor din soluţie. Din această cauză, un electrod păstrat într-o soluţie care conţine aer dizolvat are un potenţial mai mare decît unul păstrat în aceeaşi soluţie, din care aerul a fost îndepărtat în prealabil.

Electrodul de argint-clorură de argint prezintă avantajul de a putea fi uşor confecţionat în laborator şi este, totodată, foarte puţin sensibil la reacţiile secundare care se pot produce în soluţie. Este, totuşi, sensibil faţă de ionii de brom. Un dezavantaj al acestui electrod constă în faptul că potenţialul său variază în primele 24 de ore după preparare.

a. *Confecţionarea electrodului de argint-clorură de argint.* După modul de preparare se deosebesc trei tipuri de electrozi de argint-clorură de argint: electrolitic, termic şi termoelectrolitic.

E l e c t r o d u l d e t i p e l e c t r o l i t i c. În general suportul electrodului constă dintr-o sîrmă de platină cu diametrul de 1—2 mm şi cu lungimea de 12—15 mm, sudat cu un capăt într-un tub de sticlă cu diametrul de 4—5 mm şi cu lungimea în funcţie de dimensiunile celulei în care urmează să fie utilizat. Sîrma de platină astfel fixată trebuie să străbată peretele tubului de sticlă, pentru a asigura contactul electric care se realizează prin cîteva picături de mercur. După fixare, sîrma de platină rămasă în exteriorul tubului de sticlă trebuie să aibă o lungime de minimum 10 mm. Tubul de sticlă este prevăzut în partea superioară cu un dop de sticlă şlefuit, care asigură fixarea etanşă la celula de măsurat (fig. 5.29).

Sîrma de platină se curăţă bine prin cufundare într-o soluţie caldă, formată dintr-o parte acid azotic concentrat, trei părţi acid clorhidric concentrat şi patru părţi apă, după care se spală bine cu apă distilată.

Pe suprafaţa sîrmei de platină astfel curăţite se depune, prin electroliză, un strat subţire de argint metalic foarte fin. În acest scop se utilizează o baie pe bază de cianură complexă de argint ($K[Ag(CN)_2]$), în care anodul este o placă de argint electrolitic, iar catodul îl constituie sîrma de platină care trebuie acoperită cu argint. Electroliza durează 24 de ore la un curent de 0,25 mA. Un curent mai mare face adeseori ca depunerea catodică să fie neaderentă la sîrma de platină. Se recomandă ca cele două spaţii, anodic şi catodic, să fie separate printr-o membrană poroasă. După electroliză, electrodul este introdus, timp de 6 ore, într-o soluţie de amoniac, şi apoi 18 ore în apă distilată.

După acoperirea cu argint metalic urmează transformarea unei părţi a acestuia în clorură de argint. Această operaţie se face prin electroliză într-o soluţie de acid clorhidric 0,1 n foarte pur (lipsit de Br^-), timp de două ore, la un curent de 0,5 mA. Sîrma de platină argintată constituie în această electroliză anodul. Catodul este o placă sau o sîrmă de platină. Cele două spaţii, anodic şi catodic,

Scanned with OKEN Scanner

sînt de asemenea separate printr-un perete poros sau sînt legate printr-o punte electrolitică care conține aceeași soluție de electrolit.

Electrodul de argint-clorură de argint astfel preparat se păstrează în soluție diluată de clorură de potasiu (0,05 n). Se recomandă utilizarea acestor electrozi după două zile de la preparare [74].

Electrodul de tip termic [75]. Pe sîrma de platină preparată ca în cazul anterior se depune o pastă compusă din oxid de argint proaspăt precipitat, clorat de potasiu foarte pur și apă distilată, după care urmează o descompunere termică a acestui amestec, prin introducerea electrodului într-un cuptor electric la circa 350—400°C. La această temperatură, oxidul de argint se descompune formînd argint metalic, iar cloratul de potasiu se transformă în clorură de potasiu. Se obține, astfel, un amestec fin de argint metalic și clorură de argint. Temperatura de descompunere nu trebuie să depășească 450°C.

Electrodul de tip termoelectrolitic. Pe sîrma de platină curățită se depune o pastă preparată din oxid de argint proaspăt precipitat și apă. Pentru ca pasta să poată adera la sîrma de platină se dă acesteia o formă de spirală.

Spirala de platină, ale cărei ochiuri se umplu cu pastă de argint, se introduce timp de 10 min într-un cuptor electric, la 450°C, cînd se produce descompunerea oxidului la argint metalic spongios, de culoare albă argintie. Se recomandă ca mufla cuptorului să fie foarte curată pentru a evita o eventuală impurificare chimică sau mecanică a depozitului de argint metalic format. Un cuptor adecvat se poate construi din două lămpi de infraroșu, de ceramică în formă semicilindrică.

Se recomandă ca greutatea argintului depus să fie de circa 150—200 mg [76].

Depozitul de argint metalic depus termic este transformat parțial în clorură de argint prin electroliză în acid clorhidric foarte pur (lipsit de Br^-), timp de 45 min, la un curent de 10 mA, utilizînd drept catod o placă sau o sîrmă de platină. Spațiul anodic este separat de cel catodic printr-un perete poros sau printr-o punte electrolitică conținînd soluția de electrolit. Lucrînd cu un randament de curent anodic de 100%, circa 20% din argintul metalic se transformă în clorură de argint în timpul indicat pentru electroliză. Trebuie evitată o durată a electrolizei mai mare decît 45 min, deoarece straturile groase de clorură de argint formate măresc timpul în care electrodul ajunge la echilibru față de soluțiile în care este utilizat. Culoarea stratului de clorură de argint obținută pe această cale este gri deschisă.

După preparare, electrodul de argint-clorură de argint se introduce pentru 24 de ore în soluție de acid clorhidric foarte pur (0,05 m), după care se verifică într-o celulă fără joncțiune lichid-lichid, de forma:

$$(Pt)H_2|HCl(0{,}1\ m)|AgCl|Ag \qquad (5.75)$$

a cărei tensiune electromotoare trebuie să fie de 0,35228 V, ceea ce corespunde unui potențial standard al electrodului $Ag|AgCl|Cl^-$ ($a=1$) de 0,22234 V.

De obicei se confecționează mai mulți electrozi și sînt reținuți pentru utilizare numai aceia a căror tensiune electromotoare nu diferă de cea indicată cu mai mult decît $\pm 0{,}0001$ V.

În acest mod au fost preparați și microelectrozi care conțin minimum 16 mg argint și care au dat rezultate foarte bune [77].

Scanned with OKEN Scanner

Depozitul de argint metalic se poate obține și prin descompunerea termică a unei paste de oxalat de argint foarte pur [78]. În acest caz trebuie să se țină seamă de faptul că o temperatură prea înaltă la descompunere duce la obținerea unui depozit afînat, care nu este aderent la sîrma de platină.

Dacă înainte de depunerea pastei de oxid de argint pe sîrma de platină, aceasta se acoperă cu un strat fin de argint metalic, pe cale electrolitică (ca la prepararea electrodului de tip electrolitic), se obține un electrod de tip termoelectrolitic cu un înalt grad de reproductibilitate. În modul acesta se asigură o mai bună aderență a argintului la sîrma de platină.

Electrozii de argint-clorură de argint nu sînt influențați de lumina difuză, însă o expunere directă la lumina solară trebuie evitată.

b. *Prepararea și purificarea substanțelor necesare obținerii electrozilor de argint-clorură de argint. Acidul clorhidric* de puritate p.a. se distilă într-o instalație de sticlă, după ce este refluxat cu permanganat de potasiu [79], pentru îndepărtarea Br^-, J^- și a impurităților organice. Distilarea se repetă de două ori și se culeg numai distilatele medii.

Oxidul de argint se obține prin precipitarea dintr-o soluție de aproximativ 0,5 m de azotat de argint de puritate p. a. cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu, adăugată în picături, sub agitare puternică. Precipitatul format se spală de minimum 35 de ori cu apă distilată și se separă prin decantare. De fiecare dată, vasul de spălare trebuie agitat puternic. Necesitatea a 35 de spălări a fost arătată prin măsurarea conductivității apelor de spălare [80]. Se recomandă ca ultimele cinci spălări să fie făcute cu apă de conductibilitate.

Clorura de potasiu se purifică în modul arătat la prepararea electrodului de calomel.

c. *Potențialul electrodului de argint-clorură de argint.* Electrodul de argint-clorură de argint este un electrod de tipul al doilea, potențialul său fiind determinat de activitatea în soluție a anionului Cl^-. Determinarea potențialului standard al acestui electrod a făcut obiectul a numeroase cercetări și, după cum remarcă un grup dintre cei mai de seamă electrochimiști [81], acest potențial nu poate fi măsurat cu o precizie mai mare decît 0,2 mV. Acest fapt se datorește, probabil, unor mici diferențieri a structurii stratului solid de argint-clorură de argint. Valoarea adoptată azi, în marea majoritate a lucrărilor de specialitate, este aceea obținută de Maronny și Valensi [82], și anume 0,2224 V, în bună concordanță cu valoarea indicată de Bates și Bower [83] de 0,22234 V (la 25°C).

Manov și colaboratorii săi [84], prin măsurarea potențialelor electrodului de argint-clorură de argint saturat cu ajutorul unei pile de forma:

$$(Pt)\ H_2|H^+(a=1)||KCl\ (\text{saturată})|AgCl|Ag \qquad (5.76)$$

au obținut, pentru suma $e^{\circ\prime}+e_j$, valoarea 0,1992 V, la 25°C.

Prin măsurarea la diferite temperaturi a tensiunii electromotoare a pilei de forma

$$(Pt)H_2|HCl(m)|AgCl|Ag \qquad (5.77)$$

se poate determina variația potențialului standard al electrodului de argint-clorură de argint în funcție de temperatură. Greeley și colaboratorii săi [85] au măsurat forța electromotoare a pilei de tipul

Scanned with OKEN Scanner

(5.77) la temperaturi cuprinse între 25 și 275°C, determinînd variația potențialului standard al electrodului de argint-clorură de argint în acest domeniu. Acești autori utilizează ecuația Debye-Hückel în forma:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{1{,}8252 \cdot 10^6 \sqrt{\rho_0 \mu}}{(DT)^{3/2}(1 + A\sqrt{\rho_0 \mu})} + B - \lg(1 + 0{,}03604\ m) + Ext, \qquad (5.78)$$

care permite calcularea coeficientului mediu de activitate al acidului clorhidric la diferite temperaturi [83]. În ecuația (5.78), ρ_0 reprezintă densitatea apei; D — constanta dielectrică a apei [86]; T — temperatura absolută; μ — tăria ionică a soluției $= m_{HCl} + m_{AgCl}$ (suma molalităților HCl și AgCl); A — coeficientul ecuației Debye-Hückel $= 50{,}2904\,(DT)^{-1/2}\,a_i^2$ (unde a_i^2 este parametrul dimensional al ionului); B — coeficientul termenului liniar; Ext — un termen introdus de Gronwall, La Mer și Sandved [87]. Valorile constantelor fundamentale au fost preluate din Cohen, Crowe și Dumond [88].

Combinînd ecuația (5.78) cu ecuația lui Nernst se definește valoarea $e^{\circ\prime\prime}$ prin relația:

$$e^{\circ\prime\prime} = E + \frac{2\,RT}{\mathfrak{F}} \ln m_{\pm} + 2{,}3026\,\frac{2\,RT}{\mathfrak{F}}\left[\frac{-1{,}8252 \cdot 10^6 \sqrt{\rho_0 \mu_0}}{(DT)^{3/2}(1 + A\sqrt{\rho_0 \mu})} + Ext'\right], \qquad (5.79)$$

în care E reprezintă tensiunea electromotoare a celulei (5.76) la temperatura T și la presiunea hidrogenului gazos de o atmosferă; $m_{\pm}$ — molalitatea medie a soluției egală cu

$$[m_{H^+}\ m_{Cl^-}]^{1/2} = [(m_{HCl})\ (m_{HCl} + m_{AgCl})]^{1/2}$$

și $Ext' = 2{,}3026\ (2RT/\mathfrak{F})\ Ext - \lg(1 + 0{,}03606\ m)$.

Pentru fiecare valoare E măsurată se calculează o serie de valori $e^{\circ\prime\prime}$, dînd parametrului a_i^2 diferite valori. Fiecare serie de valori $e^{\circ\prime\prime}$ sînt apoi studiate prin metoda celor mai mici pătrate:

$$e^{\circ\prime\prime} = e^{\circ} + b \qquad (5.80)$$

(pentru concentrații incluzînd 0,1 m), în care e° este potențialul standard al electrodului de argint-clorură de argint, iar b — o constantă. Final, erorile standard σ din dreapta celor mai mici pătrate pentru fiecare temperatură sînt reprezentate în funcție de valorile date parametrului dimensional al ionului. Valoarea lui a_i^2 căreia îi corespunde cel mai mic σ este adoptată ca valoare reală a parametrului dimensional al ionului.

O dată stabilită valoarea parametrului dimensional al ionului la fiecare temperatură, e° și b devin accesibile prin ordonata la origine și panta dreptei celor mai mici pătrate. Valoarea lui B este calculată din: $B = b\ (\mathfrak{F}/4{,}605\ RT)$.

În tabela 5.6 sînt date valorile potențialului standard al electrodului de argint-clorură de argint la diferite temperaturi [53, 85, 89].

d. *Avantajele și dezavantajele electrodului de argint-clorură de argint.* Electrodul de argint prezintă următoarele avantaje:

— electrodul este ușor de preparat;

— reacția de electrod $Ag(s) + Cl^- \rightleftarrows AgCl(s) + e$ este puțin influențată de reacții secundare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.6. Valorile potențialului standard ale electrodului de argint-clorură de argint la diferite temperaturi

Temperatura °C	e° după	
	Greeley [85]	Bates [53, 89]
0	—	0,23655
5	—	0,23413
10	—	0,23142
15	—	0,22857
20	—	0,22557
25	0,2233	0,22234
30	—	0,21904
35	—	0,21565
40	—	0,21208
45	—	0,20835
50	—	0,20449
55	—	0,20056
60	0,1968	0,19649
70	—	0,18782
80	—	0,17873
90	0,1696	0,16952
95	—	0,16511
125	0,1330	0,1324
150	0,1032	0,1020
175	0,0708	0,0685
200	0,0348	0,0319
225	−0,0051	−0,0080
250	−0,054	−0,051
275	−0,090	−0,097
300	—	−0,146

Dezavantajele acestui electrod sînt:

— potențialul electrodului este instabil în primele 24 de ore de la preparare; de asemenea, potențialul este influențat de urmele de Br^- și de oxigenul dizolvat în soluțiile cercetate (0,01% mol bromură duc la o modificare a potențialului de 0,1—0,2 mV);

— în soluții concentrate de clorură alcalină, o parte din clorura de argint de pe electrod se poate dizolva, fapt care duce la o deteriorare a electrodului;

— după modul de preparare a electrodului, potențialul lui poate varia cu $\pm 0{,}5$ mV;

— lumina intensă duce la o deteriorare a electrodului;

— nu poate fi utilizat în prezența ionilor de NH_4^+ decît luîndu-se anumite precauțiuni [90].

3. Alți electrozi de referință

a. *Electrodul de argint-bromură de argint.* Acest electrod de referință este un electrod de tipul al doilea, utilizat în aceleași scopuri ca și electrodul de argint — clorură de argint.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia care se produce pe electrod este următoarea:

$$Ag(s)+Br^- \rightleftharpoons AgBr(s)+e \qquad (5.81)$$

Electrodul de argint a fost studiat şi utilizat îndeosebi de Harned [91] şi Greeley [92].

Confecţionarea electrodului de argint-bromură de argint. Pe un suport de platină obţinut ca la prepararea electrodului de argint-clorură de argint se depune argint metalic foarte fin, utilizînd un electrolit de $K[Ag(CN)_2]$. Electroliza se efectuează la un curent de 0,25 mA, timp de 24 de ore. Drept anod se utilizează o placă de platină, iar spaţiul catodic este separat de spaţiul anodic printr-o placă poroasă sau printr-o punte care conţine soluţia de electrolit.

Sîrma de platină, acoperită cu argint metalic, se lasă timp de 6 ore într-o soluţie de hidroxid de amoniu şi apoi se lasă încă 18 ore în apă distilată, după care se efectuează o electroliză în care această sîrmă constituie anodul, utilizînd drept electrolit o soluţie 0,1 m de bromură de sodiu. Procesul decurge timp de 2 ore la un curent de 0,5 mA. Cele două spaţii, anodic şi catodic, sînt de asemenea separate. Prin această operaţie, sîrma de platină argintată se acoperă cu o peliculă de bromură de argint. După preparare, electrodul este păstrat două zile în soluţie diluată de bromură de potasiu sau de acid bromhidric şi apoi este verificat prin măsurarea potenţialului său standard, care are valoarea 0,0716 V la 25°C. Această valoare a fost stabilită de Bates [93], prin măsurarea forţei electromotoare a celulei de forma:

$$(Pt)H_2 \mid HBr(m) \mid AgBr \mid Ag \qquad (5.82)$$

între 0 şi 50°C. Pentru a reduce datele tensiunii electromotoare la o funcţie liniară de molalitatea acidului bromhidric (m), din care să se poată obţine cu precizie valoarea potenţialului standard al electrodului de argint-bromură de argint, Bates calculează mărimea $e^{\circ\prime}$ pentru fiecare valoare a t.e.m. măsurate cu ajutorul unei relaţii de forma:

$$e^{\circ\prime}=e^\circ-2k\beta m=e+2k\lg m-2k\left[\frac{A\sqrt{m}}{1+Ba_i^\circ\sqrt{m}}\right] \qquad (5.83)$$

În această ecuaţie, A şi B sînt constantele ecuaţiei Debye-Hückel; a_i° — parametrul dimensional al ionului; β — panta dreptei de extrapolare, iar k reprezintă 2,3026 $RT/\mathfrak{F}$. Această formă de extrapolare, în care se utilizează doi parametri ai ecuaţiei Debye-Hückel, este mai convenabilă decît cea utilizată în acelaşi scop de alţi autori [91, 94], deoarece se obţin drepte de extrapolare cu o pantă foarte mică. Au fost încercate mai multe valori pentru a_i°, iar abaterile standard ale punctelor individuale faţă de dreaptă au fost utilizate ca o indicaţie pentru alegerea valorii celei mai adecvate. Valoarea obţinută a fost de 4,4 Å. Metoda celor mai mici pătrate permite apoi calcularea potenţialului standard al electrodului. În tabela 5.7 sînt date valorile potenţialului standard pentru electrodul de argint-bromură de argint, calculate prin metoda indicată mai sus.

Variaţia potenţialului standard al electrodului de argint-bromură de argint cu temperatura este dată de relaţia:

$$e_i^\circ=0{,}07106-4{,}87\cdot10^{-4}\,(t-25)-3{,}08\cdot10^{-6}\,(t-25)^2 \qquad (5.84)$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 5.7. Valorile potențialului standard al electrodului de argint-bromură de argint la diferite temperaturi

Temperatura °C	e° după	
	Bates [93]	Harned [91]
0	0,08128	0,08130
5	0,07961	0,07958
10	0,07773	0,07773
15	0,07572	0,07563
20	0,07349	0,07342
25	0,07106	0,07105
30	0,06856	0,06847
35	0,06585	0,06577
40	0,06310	0,06294
45	0,06012	0,05999
50	0,05704	0,05689

Diferența medie dintre valorile calculate cu ecuația (5.84) și valorile măsurate experimental este de 0,03 mV.

b. *Electrodul de argint-iodură de argint.* Acest electrod a fost propus de către Owen [95], cu scopul de a fi utilizat în soluții amoniacale în care clorura de argint este ușor solubilă. Acest electrod este totuși puțin reproductibil în aceste condiții, potențialul lui variind, de exemplu, cu aproximativ 0,1 mV la fiecare 5 min în soluție de metil-amină [96].

Electrodul de argint-iodură de argint poate fi preparat în același mod ca și electrodul de argint-bromură de argint, utilizînd la electroliză o soluție de iodură de potasiu.

c. *Electrodul de argint-tiocianat de argint.* Acest electrod a fost studiat de Vanderzee și Smith [97]. Reproductibilitatea potențialului acestui electrod este de $\pm 0{,}1$ mV. Vibrațiile și lumina normală nu influențează potențialul de electrod. Dacă soluția cercetată cu electrodul de argint-tiocianat de argint conține oxigen dizolvat, potențialul electrodului devine sensibil la agitare.

Confecționarea electrodului de argint-tiocianat de argint. Se introduce într-un cuptor electric o spirală de platină (cu diametrul de 0,5—1 mm și cu lungimea de 0,5—1 cm), acoperită cu o pastă de oxalat de argint foarte pur, și se usucă mai multe ore la 180—200°C; apoi se încălzește la 400°C, timp de o oră. Prin descompunerea termică a oxalatului, pe spirala de argint se depune argint metalic spongios. Urmează o electroliză în care spirala argintată are rolul de anod, electrolitul fiind o soluție 0,2 m de tiocianat de potasiu și 0,06 m de acid percloric. Electroliza durează 45 min cu un curent de 0,5 mA. Electrodul astfel obținut, păstrat în soluție diluată de tiocianat de potasiu, poate fi utilizat după 48—72 de ore de la preparare.

Potențialul standard al electrodului de argint-tiocianat de argint a fost determinat între 5 și 45°C [97], în soluție de tiocianat de potasiu și acid percloric, găsindu-se valoarea —0,08951 V, la 25°C.

Scanned with OKEN Scanner

Variaţia potenţialului standard în funcţie de temperatură este dată de relaţia:

$$e_t^\circ = -0{,}0894 + 1{,}00 \cdot 10^{-4}\,(t-25) + 1{,}61 \cdot 10^{-6}\,(t-25)^2 \qquad (5.85)$$

În literatura de specialitate sînt descrişi şi alţi electrozi de referinţă, utilizaţi în măsurările de *p*H, cum sînt, de exemplu: electrodul de argint-oxid de argint [98], electrodul de argint-perclorat de argint, mercur-sulfat de mercur (I) [99], mercur-acetat de mercur (I) [100] etc. Aceşti electrozi sînt utilizaţi, însă, foarte rar, şi numai în scopuri cu totul speciale.

Bibliografie

1. Hamer W. J., Acree S. F., J. Research. Natl. Bur. Standards, **33**, 87 (1944).
2. Bates J. G., J. Electroanal. Chem. **2**, 93 (1961).
3. Lorch E. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 164 (1934).
4. Christiansen J. A., Pourbaiy M., Compt. rend. 17th Conf. I.U.P.A.C., 82 (1953).
5. Report of Commission Nr. 2, Compt. rend. IX Réunion C.I.T.C.E., Paris (1957), Butterworths Scientific Publications, London, 176, (1959).
6. Hills G. J., Ives D. J. G., Nature, **163**, 997 (1949).
7. Britton T. H. S., Hydrogen Ions, Vol. I, 4th edn., D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton (1956).
8. Hildebrand J. H., J. Am. Chem. Soc., **35**, 847 (1913).
9. Perley G. A., Trans. Electrochem. Soc., **92**, 485 (1948).
10. * * * Lucrări practice de chimie fizică, trad. din l. polonă. Bucureşti, Editura Tehnică, 1958.
11. Hitchcock, D. I., Taylor A. C., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1912 (1937).
12. Lockwood, J. Soc. Chem., Ind., **54**, 295 (1953).
13. Lindsey A. J., Analist, **57**, 573 (1932).
14. Frediani H. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Edn., **11**, 53 (1939).
15. Biilmann E., Ann. Chim. Phys., **15**, 109 (1921).
16. Schreiner, Z. Physik, Chem. **117**, 57 (1925).
17. Hovorka F., Dearing W. C., J. Am. Chem. Soc., **57**, 446 (1935).
18. Stonehill H. I., Trans. Faraday Soc., **39**, 67 (1934).
19. Valeur I., Ann. Chim. Phys., **21**, (7) 546 (1900).
20. Biilmann E., Trans. Faraday Soc., **19**, 57 (1923).
21. Erdey-Gruz T., Proszt G., Fizikai-kémiai praktikum, Ed. VI Budapesta, 1957, p. 268.
22. Erdey-Gruz T., Schay G., Chimie fizică teoretică, vol. II, trad. din l. maghiară, Bucureşti, Editura Tehnică, 1958 p. 710.
23. Kolthoff I. M., Hartong B. D., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44**, 113 (1925).
24. Измайлов Н. А., Пивненко, Реферативный Журнал, **4**, 65 (1941).
25. Cremer M., Z. Biol., **47**, 562 (1906).
26. Haber F. Z., Klemensiewicz Z. physik. Chem. **67**, 385 (1909).
27. Horovitz K., Z. physik **15**, 369 (1923).

Scanned with OKEN Scanner

28. MacInnes D. A., Dole M., J. Am. Chem. Soc. **52**, 29 (1930).
29. Dole M., J. Chem. phys. **2**, 862 (1934).
30. Morton C., Trans. Faraday Soc. **24**, 14 (1928); J. Chem. Soc. 2983 (1931).
31. Elder L. W. Jr., Wright W. H., Proc. Natl. Acad. Sci. **14**, 936 (1928); J. Am. Chem. Soc. **51**, 3266 (1929).
32. Partridge H. M., J. Am. Chem. Soc. **51**, 1 (1929).
33. Никольский, Ж. Ф. Х., **32** 19(1958); **32**, 262 (1958); **25**, 1335(1951); **36**, 1327(1962); **27**, 724(1953); **27**, 805 (1953).
34. Федотов Н. А., Ж.Ф.Х., **32**, 1951 (1958).
35. Dole M., The Glass Electrod, Wiley, New-York (1941).
36. Kratz L., Die Glasselektrode und Ihre Anwendungen. Steinkopff, Frankfurt-am-Main (1950).
37. Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
38. Dole M., J. Am. Chem. Soc. **53**, 4260 (1931).
39. Nicolski B., Acta Physicochim. U.R.S.S. **7**, 597 (1937).
40. Измаилов Н. А., Васильев А.., Ж.Ф.Х. **30**, 1800 (1956)
41. Powney J., Jordan D. O., J. Soc. Chem., Ind., **56**, 133 T (1937).
42. Jordan D. O., Trans., Faraday Soc. **34** 1305 (1934).
43. Dole M., J. Am. Chem. Soc., **54**, 3095 (1932).
44. Dole M., Wiener B. Z., Trans. Electrochem. Soc. **72**, 107, (1937).
45. Yoshimura H., Bull. Chem. Soc. Japon., **12**, 443 (1937).
46. Bower V. A., Soil Sci. Soc. Am., Proc., **23**, 29 (1959).
47. Isard J. O., Nature, **184**, 1816 (1959).
48. Соколов С. И., Пессинский А. Н., Ж.О.Х., 160 А, 366 (1932).
49. Lengyel B., Blum E., Trans. Faraday Soc. **30**, 461 (1934).
50. Смирнов А. А., Докл. АН. С.С.С.Р., 172 (1944).
51. Fricke H. K., citat din E. Schott, Beiträge zur Angewandten Glasforschung, Wissenschaftliche Verlaggesellschaft, Stuttgart (1959), p. 175.
52. Fricke H. K., citat din Bates R. G., Chimia **14**, 111 (1960).
53. Bates R. G., J. Research Natl. Bur. Standards **68** A, 179 (1962).
54. Greeley R. S., Analitical Chem., **32**, 1717 (1960).
55. MacInnes, D. A., Belcher D., Ind. Eng. Chem., Anal. Edn., **5**, 199 (1933).
56. Mouquin H., Garman R. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Edn., **9**, 287 (1937).
57. Cameron A. E., Ind. Eng. Chem., Anal., Edn., **9**, 436 (1937).
58. Müller F., Reuther H., Z. Elektrochem. **48**, 220 (1942); **49**, 176 (1943).
59. Wolf J. P., Warwes P., Bull. Natl. Bur. Standards. **3**, 625 (1907).
60. Ellis J. H., J. Am. Chem. Soc. **38**, 740 (1916).
61. Perovici C., Introducere în polarografie, Bucureşti, Editura Tehnică, 1956, p. 204.
62. Gerke R. H., J. Am. Chem. Soc.; **44**, 1684 (1922).
63. Grzybowski A. K., J. Phys. Chem. **62**, 550 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

64. Pinching G. D., Bates R. G., J. Research Natl. Bur. Standards, **37**, 311 (1946).
65. Hills G. J., Ives D. J. G., J. Chem. Soc. 311 (1951).
66. Randell M., Young L. E., J. Am. Chem. Soc. **50**, 989 (1928).
67. Hills G. J., Ives D. J. G., Nature, **165**, 530 (1950).
68. Sörensen M., Ergebn. Physiol. **12**, 393 (1912).
69. Britton H. T. S., Welford G., J. Chem. Soc. 1846 (1937).
70. Chateau H., J. Chim. phys., **51**, 591 (1954).
71. Milazzo G., Bombara G., J. Electroanal. Chem. **1**, 265 (1960).
72. Tomassi W., Houwalt A., Przemysl Chem. **37**, 77 (1958).
73. Popov A. I., Geske D. H., J. Am. Chem. Soc. **79**, 2074 (1957).
74. De Ligny C. L., Wieneke A. A., Rec. trav. chim. Pays-Bas **T. 79**, 268 (1960).
75. Rule C. K., La Mer V. K., J. Am. Chem. Soc. **58**, 2339 (1936).
76. Bates R. G., Electrometric *p*H Determination, John Wiley and Sons, Inc. New-York (1954).
77. Bates R. G., Siegel G. D., Acree S. F., J. Research Natl. Bur. Standards, **30**, 347 (1943).
78. Ferrell D. T., Blackburn I., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc. **70**, 3812 (1943).
79. Brauer G., Handbuch der präparativen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1954, p. 219.
80. Bates R. G., Electrometric *p*H-Determination, John Wiley and Sons, Inc., New York 1954, p. 207.
81. Bates R. G., Guggenheim E. A., Harned H. S., Ives D. J. G., Wynne-Jonnes W. F. K., J. Chem. Phys. **25**, 361 (1956).
82. Maronny G., Valensi G., J. Chim. phys. **49**, C 91 (1952).
83. Bates R. G., Bower V. E., J. Research Natl. Bur. Standards., **53**, 283 (1954), **59**, 261 (1957).
84. Manov G. G., De Lollis N. J., Acree S. F., J. Research. Natl. Bur. Standards **34**, 115 (1945).
85. Greeley R. S., Smith W. T., Stonghton R. W., Lietzke M. H., J. Phys. Chem. **64**, 652 (1960).
86. Äkerlöf G. C., Oskry H. I., J. Am. Chem. Soc. , **72**, 2844 (1950).
87. Gronwall P. H., La Mer V. K., Sandved K., Physik Z., **29**, 358 (1928).
88. Cohen E. R., Crowe K. M., Dumond J. W. H., The Fundamental Constants of Physics, Interscience Publishers, Inc., New-York (1957).
89. Bates R. G., Bower V. E., J. Research Natl. Bur. Standards, **55**, 283 (1954).
90. Bates R. G., Pincking G. D., J. Research Natl. Bur. Standards, **42**, 419 (1949).
91. Harned H. S., Keston A. S., Domelson J. G., J. Am. Chem. Soc. **58**, 989 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

92. Towns M. B., Greeley R. S., Lietzke M. H., J. phys. Chem., **64**, 1861 (1960).
93. Bates R. G., J. phys. Chem. **8**, 66, 1423 (1962).
94. MacInnes D. A., The Principles ef Electrochemistry, Reinhold Publ. Corp., New-York, 1939 p. 184.
95. Owen B. B., J. Am. Chem. Soc. **56**, 2785 (1934).
96. Kanning E. W., Schmelzle A. F., Proc. Indiana Acad. Sci., **51**, 150 (1940).
97. Vanderzee C. E., Smith W. E., J. Am. Chem. Soc. **78**, 721 (1956).
98. Bonk J. F., Univ. Microfilms L. C. Card nr. Mic. 59.1570 (1959).
99. Beck W. H., Dobson J. V., Wynne-Jones W. F. K., Trans. Faraday Soc. **56**, 1172 (1960).
100. Schwabe K., Naturwissenschaften, Stsch., **44**, 350 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

6 Măsurarea tensiunii electromotoare și a *p*H-ului

Alegerea aparaturii necesare măsurării tensiunii electromotoare este legată de rezistența interioară a celulelor de *p*H utilizate. Celulele formate din electrodul de referință și un electrod de hidrogen, de chinhidronă sau de antimoniu au o rezistență interioară care nu depășește, de obicei, valoarea de 10 000 Ω. Tensiunea electromotoare a acestor celule cu rezistență mică poate fi măsurată cu ajutorul potențiometrelor obișnuite cu rezistență mică. Pentru a măsura t.e.m. cu o precizie de 0,1 mV (0,002 unități de *p*H) trebuie ca devierea pe scara galvanometrului, din cauza unei eventuale neechilibrări perfecte a potențiometrului, să nu fie mai mare decît 1 mm. Din legea lui Ohm se deduce că o diferență de potențial de 0,1 mV, aplicată la capetele unei rezistențe de 10 000 Ω, produce un curent de 10^{-8} A. Sensibilitatea galvanometrelor folosite în potențiometrele obișnuite este, în general, de 10^{-8}—$5 \cdot 10^{-9}$ A/mm, fapt care permite măsurarea t.e.m. la celulele cu rezistență ajungînd pînă la 100 000 Ω.

În cazul utilizării electrodului de sticlă, rezistența celulei de *p*H depășește, de obicei, valoarea de 1 MΩ. Curenții foarte slabi care străbat astfel de celule trebuie să fie amplificați, mai ales dacă se cere o măsurare exactă a t.e.m. În acest scop au fost construite numeroase tipuri de instrumente numite „*p*H-metre".

A. Măsurarea t. e. m. a celulelor cu rezistență interioară mică

1. Metoda compensației

În general, t.e.m. a unei surse de curent nu poate fi măsurată cu ajutorul voltmetrelor, deoarece acestea consumă o parte din energia debitată de sursă. Printr-o astfel de măsurare se obține, de fapt, ten-

Scanned with OKEN Scanner

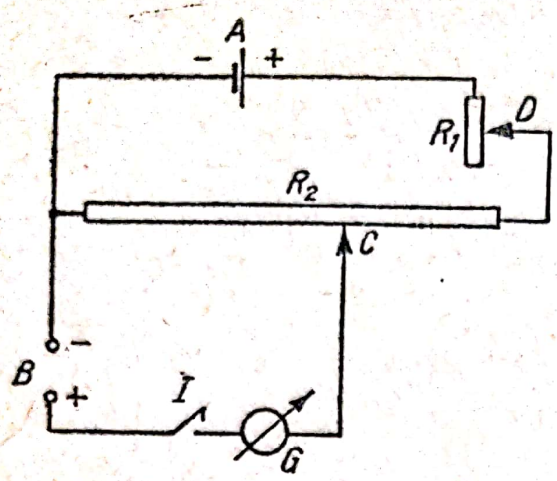


Fig. 6.1. Schema de principiu a metodei compensaţiei a lui Poggendorff.

siunea la bornele sursei (U) şi nu tensiunea sa electromotoare (E). Pentru măsurarea acesteia din urmă este necesar un montaj în care sursa să nu debiteze curent. Se utilizează, în acest scop, metoda compensaţiei a lui Poggendorff. În fig. 6.1 este reprezentată schema de principiu a acestei metode.

Rezistenţa R_2 este confecţionată dintr-o sîrmă cu rezistenţă medie şi cu o secţiune uniformă pe toată lungimea sa. Această sîrmă este aşezată pe o riglă gradată cu lungimea de 1 m. Acumulatorul A se descarcă prin circuitul format din rezistenţele R_1 şi R_2. Cu ajutorul cursorului mobil D de pe rezistenţa R_1 se reglează în aşa fel curentul de descărcare al acumulatorului, încît la capetele rezistenţei R_2 să existe o tensiune mai mare decît cea a celulei galvanice care urmează să fie măsurată. La bornele B se conectează în opoziţie faţă de acumulator un element etalon Weston şi se deplasează cursorul C pe rezistenţa R_2, pînă cînd galvanometrul C nu mai indică trecerea curentului. În acest caz, tensiunea electromotoare a elementului Weston este compensată. Se notează diviziunea de pe rigla gradată corespunzătoare poziţiei cursorului C în momentul compensării (R_W). În locul elementului etalon se leagă apoi celula a cărei tensiune electromotoare trebuie măsurată şi se repetă operaţia de compensare. Se notează diviziunea corespunzătoare poziţiei cursorului C (R_X). Tensiunea electromotoare a celulei care se măsoară (E_X) este dată de relaţia:

$$E_X = E_W \frac{R_X}{R_W}, \qquad (6.1)$$

unde E_W este t.e.m. a elementului etalon Weston.

Adeseori se foloseşte o rezistenţă R_2, formată dintr-o sîrmă puţin mai lungă decît 1 m, şi se reglează puntea potenţiometrică în aşa fel, încît în momentul compensării tensiunii electromotoare a elementului etalon cursorul C să se găsească pe diviziunea 1,018 m de pe rigla gradată (cifră corespunzătoare valorii tensiunii electromotoare a elementului etalon Weston de 1,018 V). În acest caz, pe rigla gradată se pot citi direct valorile t.e.m., fiecare diviziune de 1 mm corespunzînd la 1 mV.

Nu este permisă trecerea prin elementul etalon şi prin celula galvanică de măsurat a unor curenţi mari care pot produce polarizarea electrozilor. De asemenea, trebuie evitată trecerea îndelungată prin cele două elemente chiar a curenţilor slabi. Pentru aceasta, închiderea circuitului se face numai prin apăsări foarte scurte pe întrerupătorul I. Galvanometrul G trebuie să fie astfel ales, încît sensibilitatea lui, în condiţiile rezistenţei totale a circuitului, să răspundă preciziei cerute măsurărilor.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru măsurări mai precise, rezistența R_2 se înlocuiește cu două cutii cu rezistențe decadice, etalonate, identice între ele (fig. 6.2). Această punte potențiometrică se etalonează cu ajutorul unui element etalon Weston, astfel încît în momentul compensării tensiunii electromotoare a acestuia, rezistența cutiei decadice *1* să fie introdusă în întregime în circuit, iar rezistența cutiei decadice *2* să fie complet scoasă din circuit. Acest lucru se poate realiza prin reglarea rezistenței variabile R_1, după ce toate ploturile cutiei *1* au fost scoase afară. După conectarea celulei a cărei tensiune electromotoare urmează să fie măsurată, se manevrează ploturile cutiilor cu rezistențe *1* și *2* astfel, încît valoarea rezistenței scoase din circuit cu ajutorul cutiei *1* să fie în același timp, introdusă cu ajutorul cutiei *2*.

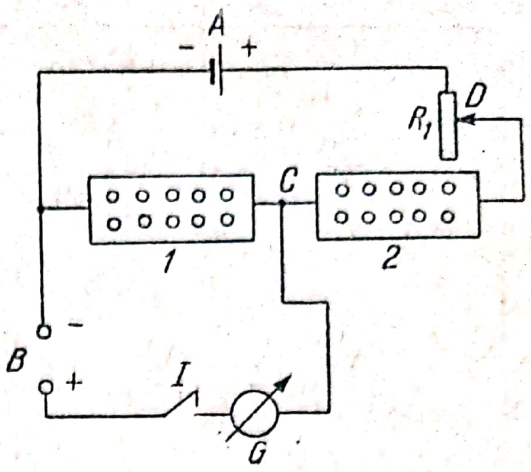


Fig. 6.2. Schema de principiu a potențiometrului cu două cutii de rezistență.

În acest fel, rezistența totală introdusă în circuitul acumulatorului este tot timpul constantă. Contactul fix *C* de pe schema din fig. 6.2 capătă astfel rolul contactului mobil *C* din schema simplă din fig. 6.1.

În prezent se fabrică numeroase tipuri de potențiometre de precizie, bazate pe principiul compensației. Aceste aparate permit o etalonare rapidă și citirea directă, în volți, a t.e.m. Precizia măsurărilor efectuate cu aceste potențiometre este cuprinsă între ± 10 și ± 1 μV. Potențiometrele de înaltă precizie permit măsurări cu o exactitate de 0,001%, citirile putînd fi făcute cu o precizie de $\pm 0{,}1$ μV.

2. Potențiometrul P.P.T.V_1

Potențiometrul sovietic P.P.T.V_1 este unul dintre cele mai utilizate potențiometre în laboratoarele din țara noastră și permite măsurarea t.e.m. cu o precizie de 0,03%, citirea făcîndu-se direct în volți. Prevăzut cu rezistență de manganin, aparatul poate lucra în bune condiții între 15 și 30°C și la o umiditate atmosferică de pînă la 80%.

Domeniul de lucru al aparatului este cuprins între 10 μV și 1,2 V. Cu ajutorul unor rezistențe livrate o dată cu aparatul (blocul DN_1), acesta poate fi folosit și în domenii foarte largi: 0,1 mV—12 V; 1 mV—120 V și 5 mV—600 V.

a. *Modul de lucru.* La bornele *Bб* (fig. 6.3) ale aparatului se leagă o celulă uscată de 1,5 V sau un acumulator acid de 2 V. În nici un caz nu se poate folosi o sursă cu tensiunea mai înaltă decît 2,2 V. La utilizarea unui acumulator recent încărcat este necesar ca, după conectarea acestuia, să treacă un timp de cîteva ore pînă la începerea măsurărilor. În caz contrar se observă variații continue ale tensiunii, care dezechilibrează în permanență puntea potențiometrică. Din acest punct de vedere sînt de preferat celulele uscate, la care timpul de stabilizare este mult mai scurt.

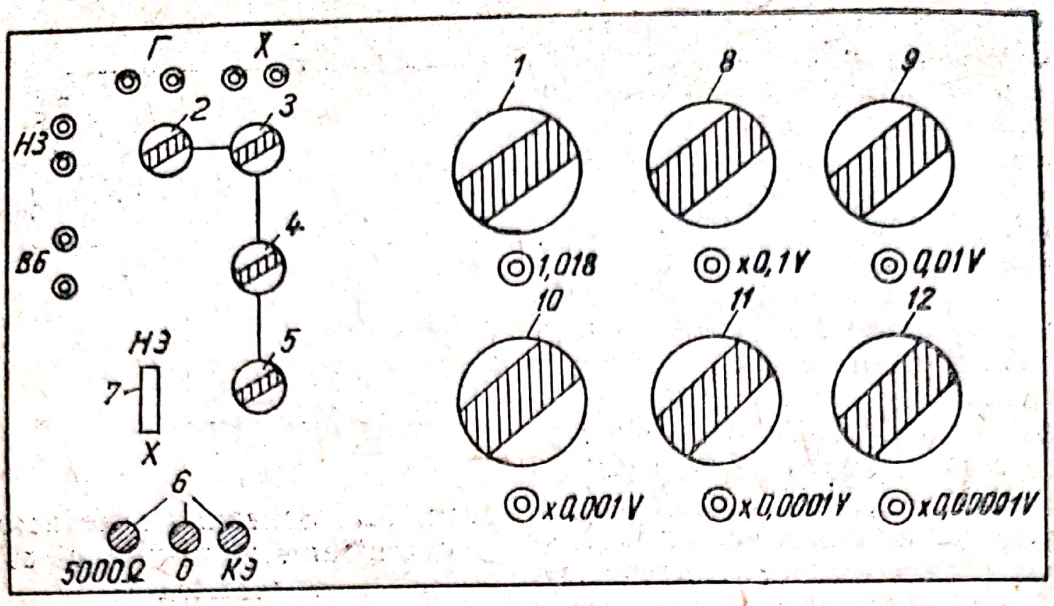


Fig. 6.3. Potenţiometrul sovietic P.P.T.V_1.

După legarea elementului etalon Weston la bornele *НЭ* (fig. 6.3) şi a unui galvanometru cu o sensibilitate de 10^{-9} A/mm la bornele Г ale potenţiometrului se efectuează echilibrarea punţii potenţiometrice prin compensarea t.e.m. a elementului etalon. În acest scop se măsoară întîi temperatura elementului etalon şi se calculează, cu ajutorul relaţiei (6.3), t.e.m. a acestuia la temperatura dată. Valoarea obţinută poate să difere la a patra zecimală faţă de valoarea la 20°C. Se roteşte butonul *1*, care acţionează rezistenţa variabilă *F* (fig. 6.4), pînă cînd în orificiul alăturat apare cifra care corespunde celei de-a patra zecimale a t.e.m. corespunzătoare temperaturii de lucru. În faţa acestui orificiu este notată valoarea 1,018. După această operaţie urmează echilibrarea punţii prin compensarea t.e.m. a elementului etalon. În acest scop se fixează comutatorul *7* (fig. 6.3) în poziţia *НЭ*, se

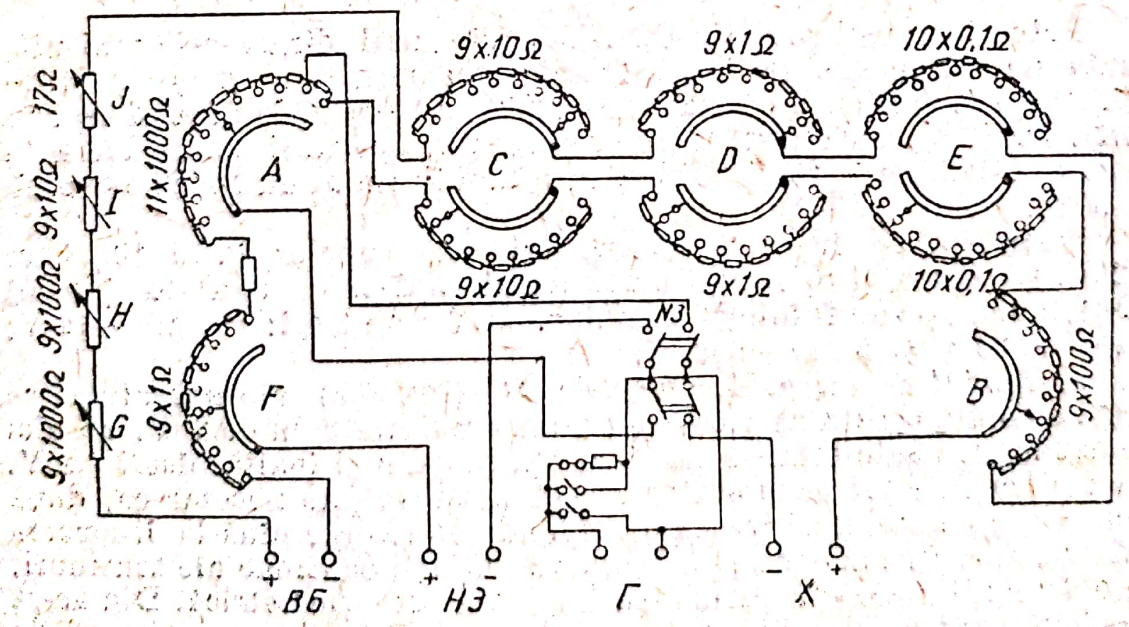


Fig. 6.4. Schema de principiu a potenţiometrului P.P.T.V_1.

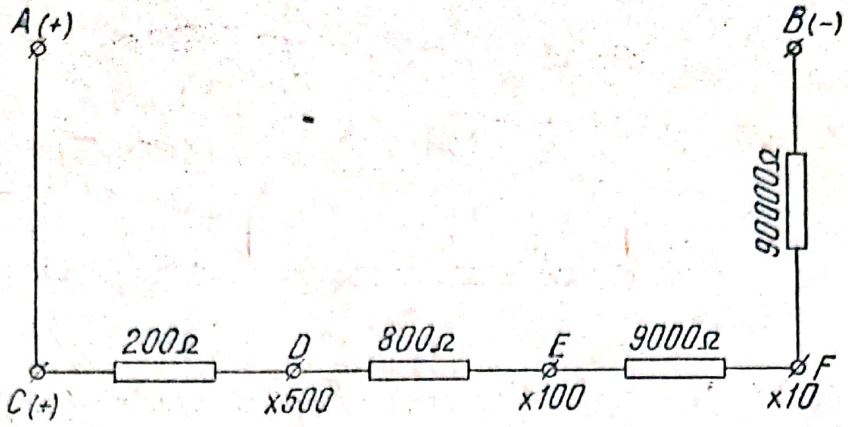


Fig. 6.5. Blocul de rezistenţe DN_1.

rotesc butoanele *2*, *3*, *4*, şi se apasă scurt pe butonul *6* (5 000 Ω), pînă cînd galvanometrul indică trecerea unui curent foarte slab. Echilibrarea perfectă se face manevrînd butonul *5* şi apăsînd scurt pe butonul *6*(0), pînă cînd galvanometrul nu mai indică trecerea curentului. Butoanele *2*, *3*, *4* şi *5* corespund rezistenţelor variabile *G*, *H*, *I* şi *J* din fig. 6.4.

Dacă, în cursul echilibrării, galvanometrul oscilează cu amplitudine mare, se apasă pe clapa *КЭ*.

După echilibrarea perfectă a punţii potenţiometrice se leagă celula a cărei t.e.m. urmează să fie măsurată, la bornele *X*, se fixează comutatorul *7* în poziţia *X* şi se efectuează a doua echilibrare, manevrînd de data aceasta butoanele *8*, *9*, *10*, *11* şi *12*. Aceste butoane acţionează contactele rezistenţelor variabile *A*, *B*, *C*, *D* şi *E* (fig. 6.4). Butoanele *6* (0 şi *КЭ*) se manevrează la fel ca mai sus. După echilibrare se citeşte t.e.m. direct în volţi, prin însumarea valorilor indicate în orificiile care se găsesc sub fiecare dintre butoanele *8*, *9*, *10*, *11* şi *12* (fig. 6.3).

În cazul măsurării unei t.e.m. mai înalte decît 1,2 V se utilizează blocul de rezistenţe separat DN_1 (fig. 6.5). Pentru aceasta, sursa care trebuie măsurată se leagă la bornele $A_{(+)}$ şi $B_{(-)}$.

Se fac apoi legăturile între bornele *X* ale potenţiometrului şi bornele corespunzătoare ale blocului DN_1, şi anume borna $X_{(+)}$ la borna $C_{(+)}$ şi $X_{(-)}$ la *D*, *E* sau *F*.

Se recomandă ca înainte de a se efectua măsurările să se verifice totdeauna polaritatea la toate legăturile. Legăturile inverse fac imposibilă echilibrarea şi pot duce la deteriorarea elementului etalon Weston şi a galvanometrului. Intensitatea maximă a curentului care poate trece prin acest potenţiometru este de 0,0001 A.

3. Galvanometre

În circuitul de compensaţie, galvanometrul are rolul de instrument de zero.

În fig. 6.6 este reprezentat un galvanometru cu spot luminos. El este format dintr-o bobină mobilă *1*, suspendată cu ajutorul unui fir de torsiune *2*, de bronz sau de argint, între polii unui magnet permanent. Firul de torsiune serveşte totodată drept conductor pentru

Scanned with OKEN Scanner

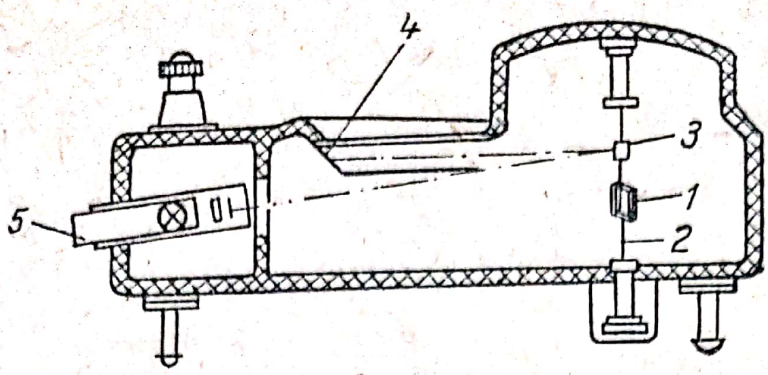


Fig. 6.6. Galvanometru cu spot luminos interior (secţiune).

aducerea curentului electric în spirele bobinei mobile. Dispozitivul indicator este format dintr-o oglindă foarte mică *3*, fixată pe firul de torsiune, şi care reflectă lumina primită de la lampa *5*, pe care o trimite pe o riglă gradată semitransparentă *4*. Galvanometrul funcţionează în momentul în care prin bobina mobilă trece un curent electric continuu. Acesta creează un cîmp magnetic al bobinei mobile, care se orientează în cîmpul magnetic permanent, provocînd rotirea dispozitivului mobil într-un sens sau în altul cu un unghi proporţional cu intensitatea curentului măsurat. În general, scara galvanometrelor nu este gradată în unităţi de intensitate, ci în diviziuni arbitrare. În poziţia de repaus, spotul luminos al galvanometrului indică diviziunea zero care se află la mijlocul scării.

Există trei caracteristici importante de care trebuie să se ţină seamă la alegerea galvanometrului adecvat unei măsurări: sensibilitatea, perioada şi rezistenţa critică de amortizare.

Sensibilitatea galvanometrului reprezintă curentul care produce o deviere a spotului luminos de 1 mm pe scara aparatului. Uneori, sensibilitatea unui galvanometru se exprimă prin produsul dintre intensitatea curentului care produce o deviere a spotului luminos de 1 mm şi rezistenţa totală a circuitului. Exprimată în acest fel, sensibilitatea reprezintă voltajul care trebuie impus galvanometrului pentru a se produce devierea standard.

Perioada galvanometrului este timpul scurs între două treceri succesive ale spotului luminos prin punctul zero al scării aparatului.

Rezistenţa critică de amortizare reprezintă valoarea maximă a rezistenţei care elimină oscilaţiile excesive ale spotului luminos. Această rezistenţă asigură condiţia critică de amortizare. Un galvanometru subamortizat produce oscilaţii mari de o parte şi de alta a punctului zero pe scara aparatului. Dimpotrivă, un galvanometru supraamortizat produce oscilaţii de amplitudine redusă şi încete. Şi într-un caz şi în altul este greu să se stabilească punctul zero şi se pierde un timp considerabil pînă la atingerea stării de repaus a indicatorului.

4. Elemente etalon

Pentru a putea măsura valoarea potenţialului unui electrod este necesar, aşa cum s-a arătat în capitolele anterioare, ca acesta să fie asociat cu un al doilea electrod, care să aibă un potenţial bine definit

Scanned with OKEN Scanner

și constant. Se măsoară în felul acesta tensiunea electromotoare a acestui element și prin diferență se calculează potențialul electrodului studiat. La rîndul său, t.e.m. a acestui element se măsoară în raport cu un element etalon a cărui t.e.m. este bine cunoscută la o anumită temperatură. Se folosesc, în acest scop, aproape exclusiv elementul *Weston saturat* și *elementul Weston nesaturat.*

a) *Elementul Weston saturat.* Elementul Weston saturat este reprezentat prin lanțul electrochimic:

$$Cd(10\%\ \text{amalgam}) \mid CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O(s) \mid CdSO_4\ (\text{soluție saturată la temperatura normală}) \mid Hg_2SO_4(s) \mid Hg(l) \qquad (6.2)$$

Construcția lui este reprezentată în fig. 6.7.

În acest element, electrodul de mercur este pozitiv, iar t.e.m. are o valoare foarte apropiată de 1,01864 V, la 20°C. Deoarece elementul saturat Weston este unul dintre cele mai reproductibile elemente galvanice și, totodată, își păstrează valoarea t.e.m. constantă timp îndelungat, el este utilizat ca un standard primar în toate măsurările de t.e.m.

Un dezavantaj important la utilizarea elementului saturat Weston îl constituie variația apreciabilă a t.e.m. cu temperatura [1].

În fig. 6.8 este reprezentată t.e.m. a elementului Weston saturat, în funcție de temperatură, între −20 și +40°C. Se poate observa că t.e.m. a elementului Weston crește cu temperatura sub +3°C și scade peste +3°C. Domeniul de temperatură cuprins între −20°C și 43°C corespunde, de fapt, domeniului de utilizare a electrodului. Sub temperatura de −20°C, elementul îngheață, iar temperatura de 43,6°C constituie punctul de tranziție al sulfatului de cadmiu hidratat ($CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$).

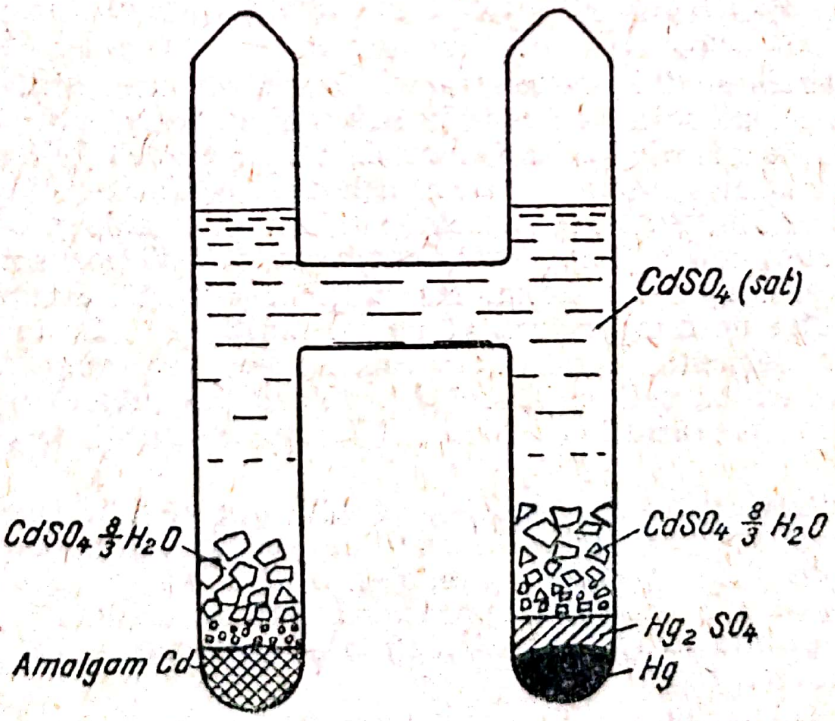


Fig. 6.7. Elementul etalon Weston.

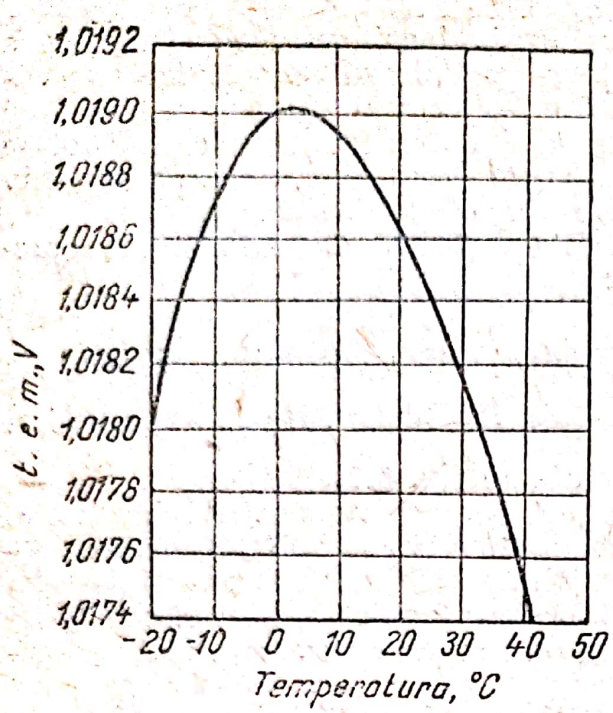


Fig. 6.8. Variaţia cu temperatură a tensiunii electromotoare a elementului Weston saturat.

Variaţia t.e.m. a elementului Weston saturat, între −20 şi 40°C, este dată de relaţia:

$$E_t = 1{,}01864 - 4{,}06\cdot10^{-5}(t-20) - 9{,}5\cdot10^{-7}(t-20)^2 + 1\cdot10^{-8}(t-20)^3. \quad (6.3)$$

Din relaţia (6.3) se poate deduce expresia coeficientului de temperatură al t.e.m.:

$$\frac{dE}{dT} = -4{,}06\cdot10^{-5} - 1{,}9\cdot10^{-6}(t-20) + 3\cdot10^{-8}(t-20)^2. \quad (6.4)$$

În domeniul uzual de lucru, adică între 25 şi 30°C, t.e.m. a elementului Weston saturat descreşte cu 0,05—0,06 mV/grd. Rezultă că este necesar întotdeauna să se verifice cu atenţie temperatura elementului etalon în timpul lucrului. În măsurările de mare precizie se utilizează elemente Weston termostate [2].

Tensiunea electromotoare a elementului Weston saturat, deşi aparent constantă, variază totuşi în decursul anilor. S-a observat o diminuare a acesteia cu 0,1 mV în timp de un an. Această modificare se datoreşte, probabil, hidrolizei pe care o suferă cu timpul sulfatul de mercur (I) în contact cu peretele de sticlă al vasului. Pentru a împiedica această hidroliză se adaugă uneori în soluţia de electrolit mici cantităţi de acid sulfuric. Acest adaos de acid duce însă la o micşorare a t.e.m.

b. *Elementul Weston nesaturat.* Dacă în elementul (6.2), în locul soluţiei de sulfat de cadmiu saturată la temperatura normală, se foloseşte o soluţie de sulfat de cadmiu saturată la temperatura de 4°C, se obţine aşa-numitul *element Weston nesaturat*. Acest element are un coeficient de temperatură al t.e.m. neglijabil şi o durată de utilizare mai lungă. Comparativ cu elementul Weston saturat, elementul nesaturat are o t.e.m. mai puţin constantă. Datorită, însă, coeficientului de temperatură al t.e.m. mult mai mic în raport cu cel dintîi, elementul nesaturat a căpătat cea mai largă răspîndire. În majoritatea cazurilor, *p*H-metrele folosite în măsurările de mare precizie sînt prevăzute cu element Weston nesaturat drept element etalon.

S-a observat că prin adăugarea de bismut metalic la amalgamul de cadmiu şi utilizarea unui electrolit de sulfat de cadmiu şi de sodiu se obţine un element etalon cu un coeficient de temperatură al t.e.m. cu 80% mai mic decît al elementului Weston saturat [3, 4]. Totodată, constanţa t.e.m. se păstrează la aceeaşi valoare ca şi în cazul elementului saturat.

Cele mai bune rezultate au fost obţinute cu elementul care conţine un electrod de amalgam cu următoarea compoziţie: 11% cadmiu,

Scanned with OKEN Scanner

15% bismut și 74% mercur [5]. Schema unui astfel de element este următoarea:

$$Cd(Bi, Hg)\,|\,CdSO_4\cdot\frac{8}{3}H_2O(s)\,|\,CdSO_4\cdot Na_2SO_4\cdot 2H_2O(s)\ \text{(soluție saturată la temperatura normală)}\,|\,Hg_2SO_4\,|Hg \qquad (6.5)$$

Tensiunea electromotoare a acestui element este foarte apropiată de 1,0188 V, la 25°C. Variația t.e.m. cu temperatura în jurul a 25°C este dată de expresia:

$$E_t = 1{,}0188 + 1{,}3\cdot 10^{-5}(t-25) \qquad (6.6)$$

și deci coeficientul de temperatură al t.e.m. este:

$$\frac{dE}{dT} = +0{,}000013\ \text{V}. \qquad (6.7)$$

Hidroliza sulfatului mercuros este împiedicată și în cazul acestui element prin adăugarea unei mici cantități de acid sulfuric. Se obține, în acest fel, un element etalon a cărui t.e.m. variază cu aproximativ 0,04 mV în decurs de 15 ani.

Precauțiuni la utilizarea elementelor etalon. Din cele arătate mai sus se desprind următoarele precauțiuni care trebuie luate la utilizarea elementelor etalon:

— datorită variației t.e.m. a elementului etalon cu temperatura în timpul lucrului, temperatura trebuie să fie riguros controlată și, pe cît posibil, menținută la o valoare constantă, iar în măsurările de mare precizie se recomandă utilizarea unui element termostatat;

— încălzirea și răcirea excesivă a elementului pot produce deteriorarea acestuia. Se recomandă ca elementul să fie păstrat la temperaturi cuprinse între +4 și +40°C;

— trebuie evitate variațiile bruște de temperatură;

— se recomandă ca elementele etalon să nu fie expuse la lumină puternică, din cauza sensibilității sulfatului mercuros;

— șocurile mecanice trebuie de asemenea evitate, producînd o variație a t.e.m. Cînd elementul etalon este mutat de la un loc de lucru la altul este necesar să fie lăsat cîteva zile în repaus, pentru ca t.e.m. să ia valoarea inițială;

— din cauza variației t.e.m. a elementelor etalon în timp este necesară o recalibrare a acestora o dată pe an. Este indicat ca elementul etalon să fie supus unei verificări anuale la Institutul de metrologie. În cazul utilizării unor *p*H-metre al căror element etalon interior și-a micșorat t.e.m. prin îmbătrînire se recomandă o verificare și etalonare după metoda Dole [6].

B. Măsurarea t.e.m. a elementelor cu rezistență interioară mare

În cazul măsurărilor de *p*H cu ajutorul electrodului de sticlă, din cauza rezistenței mari a acestuia, trebuie să se utilizeze galvanometre de mare sensibilitate (10^{-10}—10^{-12} A/mm), care au perioade lungi și sînt incomode la lucru. Cu toate acestea, cercetările mai

Scanned with OKEN Scanner

vechi asupra electrodului de sticlă au fost efectuate cu galvanometre electrostatice. Un rol important în aceste lucrări l-a avut electrometrul cuadrant [7], care a fost apoi înlocuit treptat de electrometrele cu tuburi electronice numite *p*H-metre.

În general, *p*H-metrele care se construiesc astăzi sînt de două tipuri:

*p*H-*metre de tip potenţiometric*, care sînt de fapt potenţiometre obişnuite, prevăzute cu un amplificator cu tuburi electronice ca detector de zero;

*p*H-*metre cu deviaţie*, voltmetre electronice care permit determinarea directă a t.e.m. şi deci a *p*H-ului, prin citirea deviaţiilor indicatorului instrumentului de măsură. Ele se mai numesc şi *p*H-metre *cu citire directă*.

Primul tip prezintă avantajul unei mai mari precizii în măsurări. Al doilea tip, deşi mai puţin precis (erorile obişnuite sînt de circa 1%), prezintă avantajul că poate fi utilizat cu uşurinţă în măsurări continue de *p*H şi în titrări potenţiometrice. De asemenea, este uşor de adaptat la sistemele de control continuu şi de înregistrare automată, fapt care a dus la utilizarea pe scară mare a acestor aparate în procesele industriale.

Înainte de a prezenta cîteva tipuri de *p*H-metre este necesar să se expună pe scurt cîteva dintre noţiunile teoretice care stau la baza utilizării tuburilor electronice în astfel de aparate. Aceste noţiuni vor permite o înţelegere mai bună a funcţionării diferitelor tipuri de *p*H-metre şi a modului de utilizare a acestora.

1. Principiile de funcţionare a electrometrelor cu tuburi electronice pentru măsurarea *p*H-ului

Pentru a explica mecanismul de funcţionare al electrometrelor cu tuburi electronice se va folosi montajul cel mai simplu, propus de Goode [8], reprezentat în fig. 6.9. Filamentul F al triodei T este încălzit cu bateria E_F, iar electronii emişi de filament sînt atraşi de placa P, prin acţiunea potenţialului pozitiv de la bateria E_B. Între filament şi placă se stabileşte, în acest fel, un curent electric,

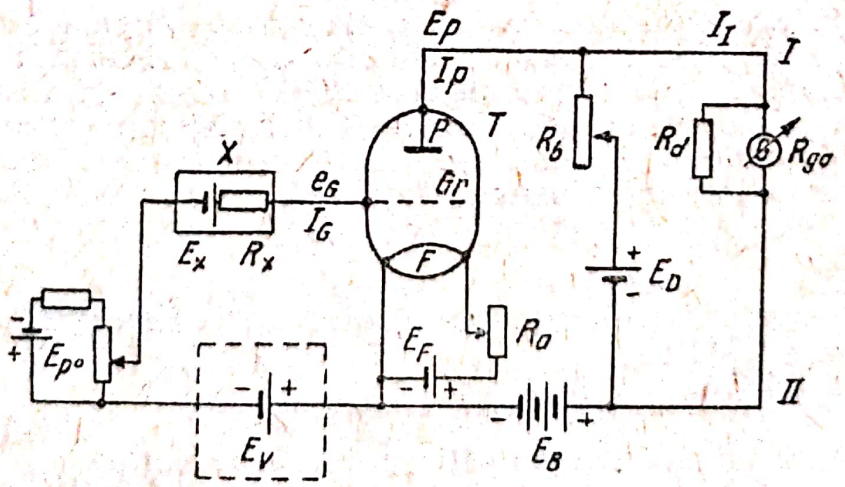


Fig. 6.9. Schema montajului potenţiometric, după Goode.

care este parțial funcție de potențialul grilei Gr. Curentul filament-placă este maxim, cînd grila Gr este negativată și deci distruge încărcarea negativă a spațiului din interiorul tubului. În caz contrar, acest curent este mult diminuat. Dependența intensității curentului de placă I_P, de potențialul grilei e_G, pentru tubul electronic FP-54 utilizat de Goode, este reprezentată în fig. 6.10. Dacă tensiunea de placă E_P se menține constantă, panta acestei curbe G_m este definită prin relația:

$$G_m = \left(\frac{\partial I_P}{\partial e_G}\right)_{E_P}. \qquad (6.8)$$

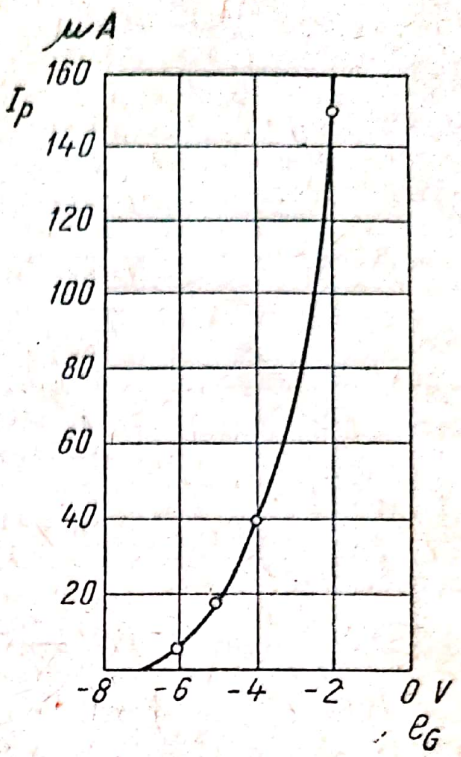


Fig. 6.10. Dependența curentului de placă, de potențialul de grilă, al tubului electronic FP-54.

Dacă între filament și grilă se introduce celula X, a cărei t.e.m. urmează să fie măsurată, grila va lua potențialul acestei celule și, prin urmare, curentul de placă se va modifica în mod corespunzător. Variația curentului de placă, produsă în acest fel, poate fi determinată cu ajutorul galvanometrului G (fig. 6.9), introdus în circuitul filament-placă. În acest circuit, R_d este un șunt, R_b o rezistență variabilă și E_D t.e.m. a unei pile uscate. Se presupune t.e.m. E_X nulă și se reglează rezistența variabilă R_b astfel, încît prin galvanometru să nu mai treacă curent, adică potențialul în punctul I să fie egal cu cel din punctul II, și deci:

$$I_P R_b = E_D. \qquad (6.9)$$

Prin introducerea celulei X în circuitul grilă-filament, curentul de placă variază și deci prin galvanometru trece un curent.

În cazul utilizării electrometrului cu instrument de zero, în circuitul filament-grilă, în locul celulei X se leagă bornele de ieșire ale unei punți potențiometrice. În acest caz se compensează t.e.m. a elementului de măsurat, pînă cînd galvanometrul electrometrului revine la valoarea zero.

În timpul măsurării, cînd potențialul este echilibrat, celula care se măsoară este totuși traversată de așa-numitul *curent de grilă*, care determină ca t.e.m. măsurată să fie mai mică decît cea reală cu cantitatea $I_G R_X$, în care I_G este curentul de grilă și R_X e rezistența interioară a celulei de măsurat. Desigur, în cazul utilizării unei celule care include un electrod de sticlă, rezistența R_X este foarte mare, iar produsul $I_G R_X$ poate să atingă chiar valoarea de 0,1 mV. Datorită acestui fapt, la fabricarea pH-metrelor trebuie să se utilizeze tuburi electronice cu un curent de grilă foarte mic. Este adevărat că, printr-un sistem special de compensare, căderile de potențial introduse de curentul de grilă pot fi eliminate [9], însă această operație se poate face numai dacă rezistența R_X rămîne constantă. Cu alte cuvinte,

Scanned with OKEN Scanner

compensarea trebuie făcută pentru fiecare electrod de sticlă în parte, deoarece rezistența interioară a acestor electrozi poate fi foarte diferită.

Cauzele apariției curentului de grilă au fost studiate detaliat de Metcalf și Thompson [10].

Pentru o edificare mai completă asupra modului de funcționare și de utilizare a *p*H-metrelor se vor da și cîteva indicații asupra sensibilității acestor aparate. În acest scop se consideră circuitul de grilă din schema reprezentată în fig. 6.9. Din această schemă rezultă:

$$E_X + E_{p^\circ} + E_v = e_G + R_X I_G, \tag{6.10}$$

unde: E_X reprezintă t.e.m. a celulei de măsurat;
E_{p° — căderea de potențial la trecerea curentului prin potențiometru;
E_v — tensiunea de negativare a grilei, iar e_G, R_X și I_G au semnificațiile date anterior.

Prin diferențierea ecuației (6.10) în raport cu E_{p° la E_X și E_v constant se obține:

$$\frac{\partial e_G}{\partial E_{p^\circ}} + \frac{\partial I_G}{\partial E_{p^\circ}} R_X = 1 \tag{6.11}$$

sau

$$\frac{\partial e_G}{\partial E_{p^\circ}} = \frac{Z_G}{Z_G + R_X}, \tag{6.12}$$

unde Z_G este impedanța grilei definită ca inversul pantei curbei care reprezintă variația curentului de grilă în funcție de tensiunea de grilă:

$$\frac{1}{Z_G} = \frac{\partial I_G}{\partial e_G}. \tag{6.13}$$

Raportul $\frac{\partial e_G}{\partial E_{p^\circ}}$, adică variația tensiunii de grilă cu variația tensiunii dată de potențiometru, este considerat sensibilitatea circuitului. Din relația (6.12) rezultă că sensibilitatea circuitului este cu atît mai mare, cu cît rezistența interioară a electrodului de măsurat este mai mică și cu cît impedanța grilei este mai mare. De aici rezultă o a doua caracteristică pe care trebuie să o îndeplinească tuburile electronice utilizate în *p*H-metrele folosite în măsurările cu electrodul de sticlă, și anume impedanța grilei să fie mare.

2. Factorii care influențează măsurările efectuate cu *p*H-metrul

a. *Influența temperaturii*. Valoarea *p*H-ului, determinată experimental cu o celulă de forma:

electrod de sticlă	soluție de măsurat	KCl (soluție saturată)	Hg_2Cl_2 | Hg	(6.14)

poate fi calculată, cum s-a mai arătat (v. pag. 24), cu relația:

$$pH = pH_{St} + \frac{E - E_{St}}{2{,}3026\, RT/\mathfrak{F}}. \tag{6.15}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din această relație rezultă că o diferență între pH și pH$_{st}$ de o unitate pH corespunde la o diferență a t.e.m. de aproximativ 59 mV la 25°C, sau de 66 mV la 60°C etc. Raportul tensiune (în milivolți) pe unitatea de pH reprezintă deci valoarea $2{,}3026\,RT/\mathcal{F}$, numită și *pantă teoretică* (v. tabela 3 din Anexă). Un pH-metru nu poate fi deci utilizat decît pentru măsurări de pH în soluții care au aceeași temperatură ca a soluțiilor tampon utilizate pentru etalonare. Pentru a îndepărta acest dezavantaj, pH-metrele moderne sînt prevăzute cu un *compensator de temperatură*, care este, de fapt, o rezistență variabilă ce poate modifica rezistența reostatului din puntea potențiometrică sau rezistența circuitului de intrare, în cazul instrumentelor cu citire directă. Această modificare a rezistenței permite o compensare adecvată a variației tensiunii electromotoare a celulei (6.14) cu temperatura, făcînd posibilă, în acest mod, măsurarea corectă a pH-ului și la alte temperaturi decît la aceea la care s-a făcut etalonarea. Majoritatea aparatelor fabricate în prezent permit măsurări de pH între 0 și 100°C.

Sînt două tipuri de compensatoare de temperatură: *manuale* și *automate*.

Primul tip este constituit dintr-o rezistență variabilă, acționată manual, cu ajutorul unui buton însemnat pe majoritatea aparatelor, cu denumirea de *corectare* sau *compensare de temperatură*.

Al doilea tip, compensatorul automat, este o rezistență electrică cu coeficient propriu de variație a rezistenței cu temperatura, numit și *termometru de rezistență*, care se introduce în soluția de măsurat o dată cu electrozii. Dacă temperatura de lucru se modifică, constantele circuitului sînt modificate în mod corespunzător.

Măsurările la diferite temperaturi, chiar în cazul unei compensări corecte a pH-metrului, pot fi totuși influențate de modificarea rezistenței interioare a celulei de pH. Variații importante, din această cauză, apar în special la utilizarea electrozilor de sticlă, ale căror membrane au un coeficient de temperatură al rezistenței mare. Această schimbare de rezistență aduce o variație apreciabilă a căderii de tensiune.

Se consideră, de exemplu, un pH-metru cu un curent de grilă de $5 \cdot 10^{-11}$ A. Rezistența unui electrod de sticlă „Corning 0,15", de exemplu, este de aproximativ 1 000 MΩ la 10°C, de 200 MΩ la 25°C și de 60 MΩ la 40°C. Căderea de tensiune crește deci cu aproximativ 50 mV la 10°C (în comparație cu 25°C), ceea ce corespunde la 0,89 unități de pH. Modificarea rezistenței electrodului de sticlă cu temperatura poate produce erori importante la măsurarea pH-ului la o altă temperatură decît aceea la care s-a făcut etalonarea aparatului. Erorile cauzate de căderile de tensiune pot fi micșorate prin utilizarea pH-metrelor cu un curent de grilă mai mic decît 10^{-10} A și prin utilizarea unor electrozi de sticlă cu un coeficient de temperatură al rezistenței cît mai mic.

O precauțiune care se impune la determinarea pH-ului este și necesitatea ca întregul ansamblu al celulei de măsurare să se afle la aceeași temperatură. Diferențele de temperatură dintre electrodul de sticlă și electrodul de calomel care se pot modifica, trecînd de la etalonare la măsurare, dau erori mari asupra valorilor pH-ului indicate de pH-metru. Uniformitatea temperaturii în celula de măsurare

Scanned with OKEN Scanner

este necesară, în special, dacă electrodul de sticlă şi electrodul de referinţă au dimensiuni diferite. În ce priveşte temperatura aparatului propriu-zis se recomandă ca acesta să fie păstrat şi să fie folosit totdeauna la temperatura camerei.

b. *Influenţa umidităţii*. Majoritatea *p*H-metrelor funcţionează satisfăcător numai dacă umezeala atmosferică relativă este cuprinsă între 20 şi 50% la temperatura normală.

O umezeală atmosferică mai mare decît 60% poate cauza pierderi electrice importante şi, în acest caz, *p*H-metrul va da indicaţii eronate. Multe instrumente sînt cu totul inutilizabile la umezeli de circa 90%.

O umezeală mai mică decît 20% este de asemenea dăunătoare bunei funcţionări a *p*H-metrelor, încărcările statice putînd produce o instabilitate a aparatului.

Inconvenientele produse de umezeala aerului pot fi evitate printr-o izolare cît mai bună a capetelor electrozilor şi a legăturilor acestora cu *p*H-metrul, atît în afara cît şi în interiorul cutiei aparatului.

3. Verificarea şi pregătirea *p*H-metrului pentru efectuarea măsurărilor

a. *Etalonarea scărilor de t.e.m. şi de p*H. Înainte de folosire, orice *p*H-metru trebuie să fie verificat în ce priveşte exactitatea indicaţiilor obţinute pe scările de t.e.m. şi de *p*H. Scara de t.e.m. se verifică cu ajutorul unui element etalon Weston, a cărui tensiune electromotoare este bine cunoscută, sau cu ajutorul unor potenţiale date de un potenţiometru cu o precizie de cel puţin 0,1 mV. Unele *p*H-metre de construcţie modernă sînt prevăzute, în acest scop, cu un element etalon propriu. În acest caz, verificarea se efectuează după indicaţiile prospectului care însoţeşte aparatul. În cazul în care aparatul nu indică valoarea exactă a tensiunii electromotoare aplicate, este necesară o calibrare a scării de t.e.m. prin aplicarea succesivă a unor tensiuni electromotoare cunoscute, care cresc din 100 în 100 mV. Se notează valorile citite şi se construieşte o curbă de calibrare. De obicei, utilizarea unei astfel de curbe de calibrare este necesară numai în cazul în care eroarea cumulativă a întregii scări depăşeşte valoarea de ± 5 mV.

Verificarea scării de *p*H se poate efectua controlînd dacă indicaţiile instrumentului corespund cu *p*H-ul calculat teoretic din tensiunea electromotoare a sursei aplicate.

b. *Etalonarea compensatorului de temperatură*. În cazul în care *p*H-metrul urmează să fie utilizat la măsurări de *p*H la diferite temperaturi, este necesar să se verifice dacă aparatul îndeplineşte condiţia pantei teoretice ($2{,}3026\ RT/\mathfrak{F}$) la fiecare dintre temperaturile dorite.

În acest scop se aşază butonul compensatorului de temperatură la una dintre temperaturi şi, cu ajutorul unui potenţiometru de precizie, se aplică o tensiune electromotoare egală cu zero. Se apasă pe comutatorul aparatului şi se reglează butonul potenţialului de asimetrie astfel, încît acul indicator al instrumentului să indice valoarea *p*H corespunzătoare tensiunii electromotoare egale cu zero. Această

Scanned with OKEN Scanner

valoare este, în general, 4 pentru unele aparate şi 7 pentru altele. (Această valoare este indicată întotdeauna în prospectul aparatului sau este notată pe scară.) Apoi se măreşte tensiunea electromotoare, aplicată de la potenţiometru, la valori care sînt multipli întregi ai pantei teoretice corespunzătoare temperaturii date[1]. Acul indicator al instrumentului trebuie să indice creşteri ale *p*H-ului egale cu numărul de unităţi de *p*H corespunzătoare multiplului valorii pantei teoretice aplicate. De exemplu, în cazul în care verificarea compensatorului de temperatură al unui *p*H-metru se efectuează la temperatura de 25°C, se aplică o tensiune electromotoare egală cu 59,16 mV, $2 \times 59{,}16$ mV, $3 \times 59{,}16$ mV etc. Dacă *p*H-metrul indică *p*H-ul corespunzător tensiunii electromotoare „zero" egal cu 7, la aplicarea tensiunilor electromotoare de mai sus, instrumentul va trebui să indice valorile 8, 9, 10 etc. Pentru controlul celeilalte jumătăţi a scării (0—7) se va proceda în acelaşi mod, inversînd în prealabil polaritatea tensiunii electromotoare aplicate.

Verificarea *p*H-metrelor cu compensator de temperatură automat se efectuează în acelaşi mod, cu condiţia ca, în timpul verificării, termometrul cu rezistenţă să fie introdus într-un termostat la temperatura corespunzătoare.

Dacă panta observată nu este identică cu panta teoretică, este necesar să se traseze o curbă de calibrare care, de fapt, suplineşte şi curba de calibrare a scării *p*H-metrului.

Ţinînd seamă că modificările caracteristicilor electrice ale tuburilor electronice şi ale altor piese din ansamblul *p*H-metrelor se produc în timp, este necesar ca verificările şi calibrările de mai sus să fie repetate cel puţin o dată pe an. Pentru lucrul obişnuit de serie, unde nu se cere o prea mare precizie, este suficientă modificarea iniţială, care poate determina acceptarea sau respingerea aparatului.

c. *Etalonarea p*H-*metrului* şi *măsurarea p*H-*ului*. La măsurarea *p*H-ului trebuie să se ţină seamă de următoarele considerente:

— ansamblul *p*H-metru — sistemul de electrozi indică o diferenţă între valoarea *p*H-ului soluţiei tampon etalon şi al soluţiei de măsurat, ambele aflîndu-se la aceeaşi temperatură;

— precizia cu care *p*H-metrul indică diferenţa celor două valori ale *p*H-ului trebuie să fie verificată prin determinarea în prealabil a *p*H-ului unei a doua soluţii tampon etalon; se recomandă ca cele două soluţii tampon să fie astfel alese, încît *p*H-ul soluţiei necunoscute să fie cuprins între *p*H-urile acestora;

— tăria ionică şi *p*H-ul soluţiilor tampon etalon utilizate trebuie să fie cît mai apropiate de tăria ionică şi de *p*H-ul soluţiilor de măsurat; această condiţie se impune pentru micşorarea erorilor introduse de potenţialele de difuziune care apar la joncţiunea lichid-lichid;

— electrodul de sticlă utilizat trebuie ales în funcţie de caracteristicile soluţiei de măsurat, evitînd pe cît posibil erorile pe care le pot da aceşti electrozi în soluţii puternic acide, puternic bazice sau cu tărie ionică mare. Adeseori sînt necesare corecţii adecvate (v. Cap. 4).

La etalonarea *p*H-metrului şi la măsurarea corectă a *p*H-ului sînt necesare următoarele operaţii [11, 12]:

---

[1] Valorile pantei teoretice $2{,}3026\ RT/\mathfrak{F}$, între 0 şi 100°C, sînt date în tabela 3 din Anexă.

Scanned with OKEN Scanner

— se aduce *p*H-metrul în stare de funcţionare, prin conectarea la reţea, şi se aşteaptă cîteva minute, pentru ca aparatul să intre în regim normal de lucru;

— se spală celula şi electrozii de trei ori cu apă distilată şi se usucă apoi cu hîrtie de filtru cantitativă sau cu o pînză curată, absorbantă;

— se umple puntea electrolitică cu soluţie proaspătă de clorură de potasiu (saturată);

— se introduce în celulă o soluţie tampon etalon cu un *p*H cît mai apropiat atît de valoarea *p*H-ului soluţiei necunoscute de măsurat cît şi de al soluţiei tampon din interiorul electrodului de sticlă. Temperatura acestei soluţii se controlează şi se aduce la valoarea la care se vor efectua măsurările. Abaterile de la temperatura aleasă nu trebuie să depăşească $\pm 1°$. Se fixează butonul compensatorului de temperatură la valoarea respectivă şi se introduc electrozii în celulă, făcînd totodată legăturile la *p*H-metru;

— după ce se aşteaptă un timp necesar, pentru ca electrozii să ajungă la temperatura soluţiei tampon din celulă, se aduce *p*H-metrul în stare de măsurare (după indicaţiile din prospect) şi, cu ajutorul butonului de compensare a potenţialului de asimetrie, se aduce acul instrumentului la valoarea corespunzătoare *p*H-ului soluţiei tampon utilizate. Se repetă această operaţie cu noi porţiuni din soluţia tampon, pînă cînd două citiri succesive diferă între ele cu mai puţin decît $\pm 0{,}02$ unităţi de *p*H. Este necesar ca noile volume de soluţie tampon introduse în celulă să fie păstrate la temperatura aleasă pentru măsurările efectuate;

— se spală din nou celula şi electrozii de trei ori cu apă distilată, păstrată la aceeaşi temperatură ca mai sus, şi se introduce în celulă o a doua soluţie tampon etalon, diferită de prima, şi se citeşte *p*H-ul indicat în acest caz de acul instrumentului, fără a schimba poziţia butonului de compensare a potenţialului de asimetrie. Se reînnoieşte de cîteva ori soluţia tampon din celulă, pînă cînd două citiri consecutive nu mai diferă între ele cu mai mult decît $\pm 0{,}02$ unităţi de *p*H. Dacă acul galvanometrului nu indică valoarea *p*H-ului celei de-a doua soluţii tampon, acesta este adus la valoarea reală cu ajutorul butonului marcat cu *funcţia de electrod*. La aparatele la care nu se poate face această operaţie se consideră suficient de precis cazul în care acul instrumentului se apropie de valoarea *p*H-ului indicat cu o eroare de maximum $\pm 0{,}04$ unităţi de *p*H. În cazul în care se utilizează butonul funcţia de electrod, pentru o mai mare precizie se recomandă o reetalonare cu prima soluţie tampon. Se înţelege că etalonarea efectuată este valabilă pentru o singură pereche de electrozi sticlă-calomel, care vor fi apoi utilizaţi pentru toate determinările de *p*H ce se pot executa cu aparatul. Etalonarea trebuie repetată la intervale de timp oarecare, mai ales în primele 10—20 de zile de la punerea în funcţiune a electrodului de sticlă;

— se spală apoi din nou celula şi electrozii, în modul arătat, se usucă acestea şi în celulă se introduce soluţia care trebuie măsurată, citindu-se valoarea *p*H-ului indicată de instrument. Se înlocuieşte soluţia de măsurat din celulă cu noi porţiuni din aceeaşi soluţie, pînă cînd două citiri consecutive indică aceeaşi valoare cu o precizie de $\pm 0{,}02$ unităţi de *p*H, în cazul soluţiilor puternic tamponate, şi de $\pm 0{,}05$ unităţi de *p*H, în cazul soluţiilor slab tamponate. În acest din urmă caz sînt necesare 5—6 înlocuiri ale soluţiei de măsurat

Scanned with OKEN Scanner

în celulă, pînă cînd precizia necesară va fi atinsă. În cazul măsurării *p*H-ului apei, cea mai bună metodă constă în utilizarea unei celule în care lichidul este înlocuit continuu. Viteza de curgere va fi astfel reglată, încît volumul de apă din celulă să fie înlocuit de minimum 4—5 ori pe minut. Dacă electrozii au fost introduşi într-o soluţie tampon înainte de măsurarea *p*H-ului apei, citirea la instrument trebuie să se facă după minimum 15 min de curgere continuă a apei prin celulă, cu viteza indicată mai sus.

Dacă măsurările trebuie efectuate în lipsa bioxidului de carbon, prin soluţie se barbotează energic azot sau aer lipsit de bioxid de carbon.

În cazul măsurărilor executate la temperaturi mult diferite de temperatura camerei, precizia şi gradul de reproductibilitate vor fi mai mici. Trebuie să se ţină seamă de faptul că *p*H-ul soluţiilor tampon alcaline este foarte sensibil la variaţiile de temperatură, în comparaţie cu soluţiile tampon acide. Această sensibilitate, la care se adaugă erorile alcaline ale electrodului de sticlă şi variaţiile potenţialului de difuziune, fac măsurările de *p*H în domeniul bazic cu mult mai puţin precise decît în domeniul acid şi neutru.

d. *Erori accidentale la măsurarea* p*H-ului.* Erorile accidentale care se pot produce de obicei la măsurarea *p*H-ului cu un aparat electronic şi o celulă de *p*H obişnuită, de forma:

electrod de sticlă | soluţie X || KCl (soluţie saturată) Hg_2Cl_2|Hg

pot fi provocate de următoarele cauze:

— electrozii nu sînt bine spălaţi;

— electrodul de sticlă sau electrodul de calomel sînt deterioraţi;

— coloana soluţiei de clorură de potasiu din puntea electrodului de calomel este întreruptă sau uscată;

— soluţia de clorură de potasiu din punte este impurificată cu substanţe străine;

— rezistenţă neobişnuit de mare a celulei de *p*H;

— soluţii tampon preparate în mod necorespunzător sau impurificate;

— legături imperfecte;

— tuburi electronice defecte; contacte instabile.

C. Progrese recente în fabricarea *p*H-metrelor

În ultimii 10—15 ani au fost realizate perfecţionări remarcabile sub toate aspectele în domeniul fabricării de *p*H-metre electronice. Metodele de determinare au fost de asemenea perfecţionate în aşa măsură, încît permit obţinerea unor valori ale *p*H-ului reproductibile cu precizia de cîteva miimi de unităţi. Totuşi, semnificaţia fundamentală a *p*H-ului măsurat este mult mai puţin precisă decît sensibilitatea instrumentelor moderne.

Criteriile care au stat la baza preocupărilor de perfecţionare a *p*H-metrelor pot fi rezumate în modul următor:

— posibilitatea de măsurare a *p*H-ului cu celule de mare rezistenţă electrică sau în condiţiile unor variaţii importante ale mărimii acestei rezistenţe;

— posibilitatea de măsurare a *p*H-ului la diferite temperaturi, folosind de preferinţă un dispozitiv automat de compensare a efectului temperaturii;

Scanned with OKEN Scanner

— alimentarea aparatului la reţeaua de curent alternativ, avantajoasă din punct de vedere practic, şi eliminarea, în acest caz, a influenţelor nedorite ale fluctuaţiilor obişnuite ale sursei;

— posibilitatea de înlocuire a tuburilor electronice, fără modificarea importantă a caracteristicilor circuitelor din aparat;

— posibilitatea conectării unor instrumente de înregistrare a măsurărilor, fără a influenţa precizia.

Tipurile de circuite existente în *p*H-metrele moderne se caracterizează printr-o diversitate considerabilă, astfel încît este dificil să se facă astăzi o clasificare din acest punct de vedere. Se poate remarca, însă, în general, o îmbinare complexă între tipurile fundamentale: *detector de zero*, *amplificator cuplat direct* şi *amplificator cu transformarea frecvenţei*.

În *p*H-metrele cu detector de zero, celula de *p*H este conectată la un potenţiometru etalonat faţă de un element etalon Weston, iar curentul de zero este amplificat cu ajutorul unui amplificator de curent continuu, prevăzut cu un galvanometru adecvat. Pentru a reduce la minimum erorile cauzate de curentul de grilă au fost necesare precauţiuni speciale. Fabricarea unor tuburi electronice adecvate a fost necesară din acest punct de vedere.

Dintre cele mai perfecţionate *p*H-metre de acest tip se remarcă azi îndeosebi *p*H-metrele de fabricaţie sovietică, *p*H-metrul american Beckman model G, *p*H-metrul danez Radiometer 4 şi *p*H-metrul polonez Ridan tip PCR. La penultimul tip, alimentarea se face cu ajutorul unui dispozitiv cu tranzistori, alimentat la rîndul său cu o baterie de 1,5 V. Reproductibilitatea măsurărilor este de $\pm 0{,}001$ unităţi de *p*H.

*p*H-metrele cu amplificator cuplat direct permit o citire directă, cum şi cuplarea instrumentelor de înregistrare continuă. Rezistenţa în circuitul de intrare, curentul de grilă şi stabilitatea de zero a amplificatorului, care au un rol important şi la acest tip de aparate, sînt strîns legate de calitatea şi de caracterisiticile tuburilor electronice. Ameliorări importante au fost obţinute prin utilizarea amplificatoarelor diferenţiale alcătuite, de fapt, din două amplificatoare identice, care au proprietatea de a răspunde aditiv la semnalele exterioare şi substractiv la deviaţii şi la zgomotul de fond.

Cea mai importantă realizare în domeniul *p*H-metrelor moderne o constituie, însă, introducerea amplificatoarelor transformatoare de frecvenţă, care asigură o stabilitate perfectă.

1. *p*H-metrul M.V. 11

a. *Descrierea p*H*-metrului german M.V. 11 (Clamann-Grannert).* Acesta este un aparat electronic universal de mare precizie, folosit la măsurările de *p*H în cele mai diferite situaţii care pot apărea în laborator şi în uzină. Fiind un instrument cu indicaţii continue de tipul „cu deviaţie", este adecvat în special pentru celulele de *p*H care conţin electrozi de sticlă. Aparatul poate fi utilizat şi pentru măsurări cu alte tipuri de electrozi, cum şi pentru titrări potenţiometrice şi redox. Fiind prevăzut cu tuburi electronice care au un curent de grilă mai mic decît 10^{-12} A, *p*H-metrul M.V. 11 poate fi folosit la măsurarea *p*H-ului cu celule cu rezistenţă electrică foarte mare.

Scanned with OKEN Scanner

*p*H-metrul M.V. 11 este, de fapt, un voltmetru electronic prevăzut cu un amplificator în două trepte, cu o mare stabilitate a punctului de zero, care poate fi fixat, după necesitate, într-un domeniu foarte larg. Tensiunea de intrare a curentului continuu este transformată în tensiune de curent alternativ, amplificată şi apoi redresată. Instrumentul indicator, adaptat preciziei mari a aparatului, posedă o scară gradată în *p*H, dar care poate fi folosită şi pentru citirea în milivolţi. Întregul ansamblu reprezintă o mare stabilitate faţă de fluctuaţiile tensiunii de la reţea.

Cuplat cu un înregistrator automat, aparatul poate fi utilizat şi la controlul continuu al proceselor tehnologice.

Pentru a putea urmări mai uşor modul de folosire a *p*H-metrului M.V. 11, în fig. 6.11 se reprezintă acest aparat, cu toate comenzile exterioare. În stînga aparatului se află bornele de intrare *1* şi întrerupătoarele circuitului de intrare acţionate de butoanele „măsurare" *2* şi „etalonare" *3*; în mijloc se află instrumentul indicator cu scara de *p*H, şi butonul de reglare *11*; la dreapta se află întrerupătorul general *4*, becul (roşu) de control *5*, siguranţa electrică *6*, bucşele de legătură pentru instrumentul exterior sau înregistrator *7*, bucşa pentru legătura la pămînt *8*, schimbătorul de polaritate *9* şi cordonul pentru alimentare *10*. În partea inferioară, de la stînga la dreapta, se găsesc butoanele: „potenţialul de asimetrie, mV" *12*, „etalonare" *13*, „corecţia de temperatură, °C" *14*, „funcţia de electrod, mV/pH" *15* şi „comutatorul de domenii" *16*. Primele patru butoane, care sînt manevrate numai la etalonarea aparatului, sînt protejate cu un capac metalic.

Se face legătura cu pămîntul, se deconectează întrerupătoarele *2* şi *3*, se controlează ca bornele „instrument exterior" *7* să fie scurtcircuitate şi se aşază întrerupătorul de domenii pe domeniul mare

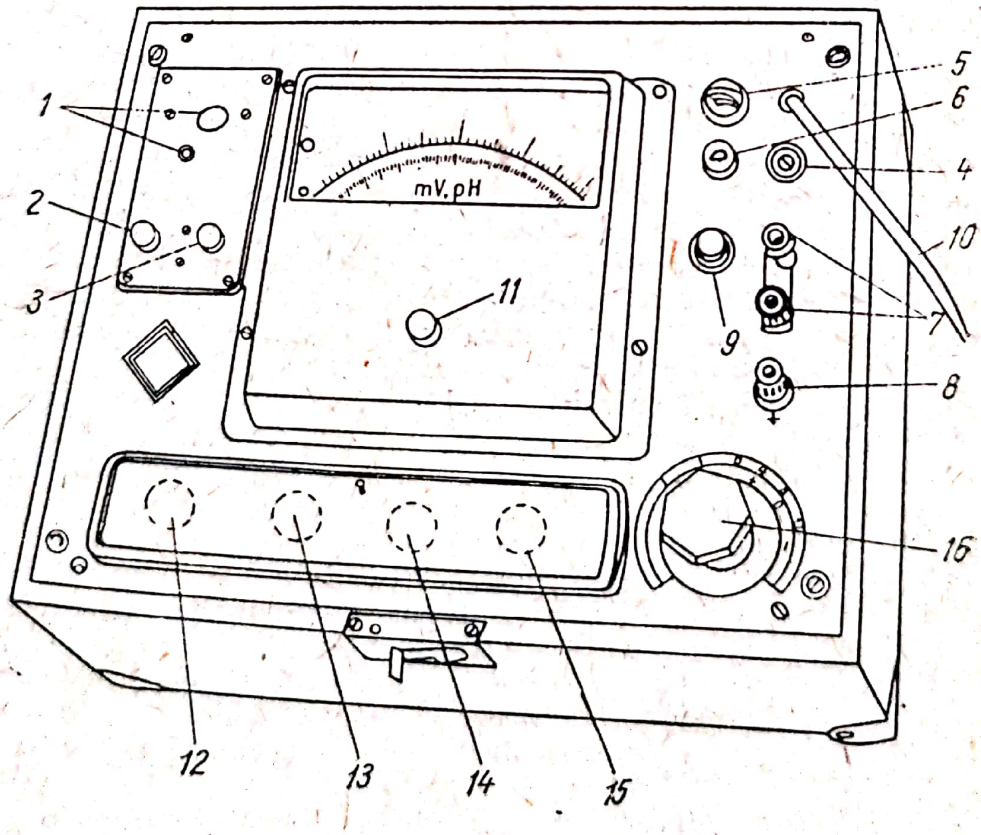


Fig. 6.11. *p*H-metrul M.V. 11.

(1 400 mV sau 14 *p*H). Prin acţionarea întrerupătorului general, aparatul este conectat la reţea. Conectarea aparatului la reţea este însoţită de aprinderea becului roşu de control *5*.

Celula de măsurat se leagă la bornele *1* fără precauţiuni speciale, dacă rezistenţa sursei este mică. La sursele cu rezistenţă mare se recomandă ca polul sensibil (electrodul de sticlă) să fie legat la borna apărată (cufundată), utilizînd pentru aceasta, de preferinţă, un cablu blindat.

b. *Măsurarea tensiunii electromotoare*. Pentru măsurarea tensiunii electromotoare, butoanele de sub capacul metalic nu se manevrează. Se fixează numai întrerupătorul de domenii pe una dintre poziţiile 0—1 400 mV, 0—700 mV sau 0—140 mV. Citirile se fac pe scara 0—14, ţinînd seamă de faptul că întreaga scară corespunde la 1 400 mV, 700 mV sau 140 mV, în funcţie de poziţia întrerupătorului de domenii.

În eventualitatea legării celulei de măsurat cu polaritatea inversă, aceasta poate fi schimbată cu ajutorul schimbătorului de polaritate *9*, care poate fi învîrtit într-un sens sau în altul, inversînd de fiecare dată polaritatea.

Pentru ca instrumentul să indice valoarea tensiunii electromotoare a celulei legate pentru măsurare, se apasă pe butonul *2*, marcat „măsurare".

Lucrînd după indicaţiile de mai sus, scara instrumentului se poate lega, prin urmare, pentru următoarele domenii: 0—1 400 mV; 0—700 mV; 0—140 mV; —700...0...+700 mV; —350...0...+350 mV şi —140...0...+140 mV.

c. *Măsurarea pH-ului cu electrodul de sticlă*. La măsurările de *p*H, electrodul de sticlă trebuie astfel ales, încît să permită o exploatare cît mai bună a aparatului. Cum s-a mai arătat, unul dintre dezavantajele electrodului de sticlă este existenţa potenţialului de asimetrie care apare din cauza structurii diferite a membranei electrodului pe cele două suprafeţe, interioară şi exterioară. Acest dezavantaj poate fi evitat prin compensarea potenţialului de asimetrie cu ajutorul unei rezistenţe variabile cu care este prevăzut *p*H-metrul. În acest scop este necesar, însă, ca la etalonarea aparatului, aşa cum se arată în continuare, să se realizeze o identitate între activităţile ionilor de hidrogen în balonul electrodului de sticlă şi în soluţia tampon etalon. În acest caz, compensarea potenţialului de asimetrie se face cu uşurinţă acţionînd acul indicatorului cu ajutorul butonului „potenţial de asimetrie", pînă cînd acesta indică valoarea iniţială de zero. Cum soluţia tampon aleasă pentru etalonare trebuie să aibă o valoare a *p*H-ului în domeniul scării de *p*H pentru care se face etalonarea, rezultă că şi soluţia tampon din balonul electrodului de sticlă trebuie să aibă o valoare a *p*H-ului inclusă în acelaşi domeniu. Trebuie, deci, să se aleagă un electrod de sticlă adecvat domeniului în care se vor face măsurările.

La folosirea *p*H-metrului M.V. 11 se va alege, ţinînd seamă de considerentele expuse anterior şi de caracteristicile aparatului, un electrod de sticlă cu o soluţie tampon interioară, cu *p*H-ul cuprins între 0 şi 7, dacă se lucrează în scara generală 0—14, sau între 0 şi 2, 4 şi 8, 8 şi 10, dacă se lucrează cu scările fine 0—4, 4—8 sau 8—12 (acul indicator al aparatului poate fi acţionat cu butonul *11* numai pe prima jumătate a cadranului).

Rezultate foarte bune au fost obţinute cu electrozi de sticlă care conţin o soluţie de tampon acetat cu *p*H=4,62. La utilizarea

Scanned with OKEN Scanner

unui astfel de electrod de sticlă, schimbătorul de polaritate se va aşeza pe indicaţia — (minus). După ce celula de *p*H a fost pregătită şi aparatul a intrat în regim de lucru constant, trebuie executată etalonarea aparatului prin manevrarea butoanelor de sub capacul metalic: „potenţialul de asimetrie", „etalonare", „corecţie de temperatură", şi „funcţia de electrod".

Această etalonare se face în modul următor:

1. Cazul utilizării domeniului general de *p*H 0—14:

— În celula de măsurare, foarte bine spălată şi uscată, se introduce o soluţie tampon al cărei pH_1 este cît mai apropiat de *p*H-ul soluţiei tampon din interiorul electrodului de sticlă.

— Se verifică dacă întrerupătoarele *2* şi *3* (fig. 6.11) sînt deschise (cele două butoane trebuie să fie ridicate).

— Se fixează butonul „corecţia de temperatură" *14* la temperatura soluţiei tampon.

— Se aduce acul instrumentului indicator la valoarea zero sau la o altă valoare de pe scară, cu ajutorul butonului *11*.

— Se apasă pe butonul întrerupătorului *2*; se observă că acul instrumentului se deplasează repede, revenind apoi la o diviziune apropiată, dar diferită de cea iniţială. În acest caz, acul instrumentului va fi readus la valoarea iniţială, fixată pe scară cu ajutorul butonului „potenţial de asimetrie" *12*. După această reglare, butonul *12* nu mai trebuie mişcat.

— Butonul de etalonare *13* nu necesită nici o manipulare.

— Se verifică din nou ca cele două butoane *2* şi *3* să fie ridicate şi, cu ajutorul butonului *11*, se aduce acul instrumentului exact la diviziunea de pe scară corespunzătoare valorii pH_1.

— Se spală celula de *p*H şi electrozii, se usucă cu ajutorul unei pînze foarte curate, care absoarbe apa, sau cu hîrtie de filtru cantitativă şi se introduce în celulă o a doua soluţie tampon cu un *p*H cît mai depărtat de pH_1; se notează această valoare cu pH_2. A doua soluţie tampon poate fi, de exemplu, soluţia etalon de borax 0,01 m, al cărei *p*H este egal cu 9,18, la 25°C.

— Se introduc electrozii în celulă, se aşteaptă cîteva minute şi se apasă pe butonul *2*. Acul instrumentului trebuie să indice, în acest caz, valoarea pH_2. Dacă acul indică o altă valoare apropiată, acesta se aduce la indicaţia valorii reale cu ajutorul butonului *15*, marcat „funcţia de electrod".

După efectuarea acestor operaţii, *p*H-metrul este considerat etalonat. În cazul unor măsurări de mare precizie se poate verifica exactitatea etalonării cu o a treia soluţie tampon. În acest caz, acul instrumentului trebuie să indice exact valoarea *p*H-ului corespunzător.

După etalonare, butoanele *12*, *13*, *14* şi *15* se acoperă cu capacul metalic şi nu vor mai fi manevrate decît în cazul unor determinări executate la altă temperatură decît cea la care s-a efectuat etalonarea. În acest caz, butonul „corecţia de temperatură" *14* se va aşeza astfel, încît să indice temperatura dorită.

Pentru măsurarea *p*H-ului unor soluţii necunoscute se spală şi se usucă bine celula şi electrozii, se introduce soluţia de analizat în celulă şi se coboară electrozii. După cîteva minute de aşteptare se apasă pe butonul *2* şi se citeşte valoarea *p*H pe scara corespunzătoare.

Între măsurări, electrodul de sticlă se păstrează cufundat într-o soluţie foarte slab acidă sau, de preferinţă, în apă distilată, iar elec-

Scanned with OKEN Scanner

trodul de referinţă (de obicei electrodul de calomel saturat) se păstrează în soluţie de clorură de potasiu saturată.

Se recomandă să nu se introducă electrodul de referinţă direct în soluţiile de analizat, ci să se folosească o punte electrolitică de soluţii saturate de clorură de potasiu sau de azotat de potasiu.

2. Cazul utilizării domeniilor fine de *p*H: 0—4, 4—8, 8—12:

Se aleg întîi două soluţii tampon al căror *p*H să fie cuprins în domeniul de măsurare. Aceste soluţii se folosesc la etalonarea *p*H-metrului.

— Se aduce comutatorul de domenii *16* la poziţia zero şi se reglează butoanele „potenţial de asimetrie" *12*, „corecţia de temperatură" *14* şi „funcţia de electrod" *15* în acelaşi mod ca mai sus.

— Butonul „etalonare" *13* se reglează numai în cazul în care măsurarea se face într-un domeniu de măsurare fină, în care nu este cuprins *p*H-ul soluţiei tampon din interiorul electrodului de sticlă. Reglarea acestui buton se face numai după ce au fost reglate butoanele „corecţia de temperatură" *14* şi „funcţia de electrod" *15*. Pentru aceasta se aduce acul instrumentului la diviziunea zero (începutul scării, cu butonul *11*). Se ridică apoi butonul *2* şi se apasă butonul *3*; în acest caz, acul indicatorului se apropie de limita superioară a scării. Dacă aceasta nu indică exact ultima diviziune, se aduce la această poziţie cu ajutorul butonului „etalonare" *13*. După o eventuală nouă reglare a butoanelor „corecţia de temperatură" şi „funcţia de electrod", trebuie să se repete şi reglarea butonului *13*.

S-a arătat înainte că, la etalonarea *p*H-metrului pentru măsurările fine, comutatorul de domenii *16* se aşază în poziţia zero şi că etalonarea se execută în raport cu două soluţii tampon al căror *p*H se află în domeniul în care se găseşte şi *p*H-ul soluţiei tampon din interiorul electrodului de sticlă. În acest caz, citirile pe cadranul instrumentului se fac pe scara corespunzătoare acestui domeniu. De exemplu, dacă se utilizează electrodul de sticlă cu soluţie tampon interioară cu *p*H=4,62, etalonarea trebuie făcută cu două soluţii tampon cu *p*H-ul cuprins între 4 şi 8 şi, deci, citirile se vor face pe scara 4—8 *p*H. Dacă, într-un alt exemplu, *p*H-ul soluţiei tampon din interiorul electrodului de sticlă este 2, etalonarea aparatului se va face cu soluţii tampon avînd *p*H-ul cuprins între 0 şi 4 şi, deci, citirile se vor face pe scara 0—4 *p*H. Celelalte poziţii ale comutatorului de domeniu *16* servesc pentru a trece la alte domenii de măsurare, şi anume:

— Comutatorul aşezat pe poziţia + (plus) corespunde trecerii la domeniul imediat superior domeniului în care s-a făcut etalonarea. În primul exemplu de mai sus, poziţia + corespunde trecerii la domeniul 8—12. În al doilea exemplu, aceeaşi poziţie corespunde domeniului 4—8.

— Comutatorul aşezat pe poziţia — (minus) corespunde trecerii la domeniul imediat inferior celui în care s-a făcut etalonarea.

— Comutatorul aşezat pe poziţia ++ sau —— corespunde trecerilor la domeniile imediat superior sau inferior faţă de domeniul corespunzător poziţiilor +, respectiv —.

Pentru o mai bună înţelegere a acestor treceri de la un domeniu la altul se vor folosi indicaţiile din tabela 6.1.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6.1. Indicații pentru schimbarea domeniilor de măsurare la *p*H-metrul M.V. 11

Domeniul *p*H la etalonare	Poziția comutatorului de domenii	Domeniul (scara) *p*H la citire pe instrument
0— 2	++	8—12
	+	4— 8
	0	0— 4
4— 8	+	8—12
	0	4— 8
	—	0— 4
8—10	0	8—12
	—	4— 8
	——	0— 4

Dacă *p*H-metrul a fost etalonat pentru domeniile fine și, totuși, el trebuie folosit în domeniul 0...14 *p*H, se aduce acul indicatorului la valoarea pH_1, pe scara 0—14, cu ajutorul butonului *11*, controlînd în prealabil butonul *2*, care trebuie să fie ridicat. Se înțelege că, în cazul în care aparatul a fost etalonat în domeniul 8—12 *p*H și, deci, pH_1 este mai mare decît 8, trecerea de la domeniile fine la scara 0—14 *p*H nu este posibilă, deoarece butonul *11* nu poate aduce acul indicatorului mai sus de jumătatea cadranului.

2. *p*H-metrul „Ridan PCR"

*Descrierea aparatului. p*H-*metrul „Ridan PCR"*, fabricat în R. P. Polonă, este un aparat de înaltă precizie, compus din trei părți principale: celula de măsurare, compensatorul de curent și amplificatorul electronic. Este deci un *p*H-metru de tip potențiometric.

Amplificatorul de curent al aparatului este un sistem asimetric în două stadii, prevăzut cu un galvanometru de mare sensibilitate, cu gradația zero așezată pe mijlocul scării. Datorită rezistenței foarte mari a circuitului de intrare al amplificatorului, *p*H-metrul poate fi folosit pentru măsurările cu celule de *p*H cu rezistența foarte mare. Valoarea mică a curentului de grilă al primului tub electronic din amplificator (10^{-12} A) permite măsurări foarte precise, în care căderile de tensiune sînt mici.

Variațiile tensiunii electromotoare, provocate de schimbările de temperatură ale celulei de măsurat, pot fi compensate cu ajutorul unui potențiometru conectat în circuitul compensatorului. Limitele de temperatură la care poate fi adaptat aparatul sînt cuprinse între 0 și 40°C.

Potențialul de asimetrie al celulei de măsurare (care include un electrod de sticlă) poate fi de asemenea compensat cu ajutorul unui potențiometru conectat în circuitul compensatorului.

Scanned with OKEN Scanner

*p*H-metrul „Ridan PCR" permite măsurarea tensiunilor electromotoare cu o precizie de 0,2 mV şi a *p*H-ului cu o precizie de 0,005 unităţi de *p*H, dacă rezistenţa electrică a celulei de măsurare nu depăşeşte $10^{12}\Omega$.

Aparatul se alimentează de la un acumulator de 2 V, o baterie anodică de 120 V, o baterie de negativare de 22,5 V şi trei celule de 1,5 V. Locul acestor surse de alimentare, indicat de fabrică, se poate găsi după scoaterea capacului din spate al cutiei aparatului.

Amplasarea aparatului se face într-o încăpere cu atmosferă lipsită de vapori corosivi şi cu umiditate moderată; în încăpere nu trebuie să se afle surse de perturbaţie, ca: motoare, generatoare electrice etc.

Succesiunea operaţiilor efectuate pentru măsurarea tensiunii electromotoare şi a *p*H-ului cu *p*H-metrul tip P.C.R. este următoarea:

— Aducerea la zero a aparatului.
— Etalonarea:
pentru măsurări de t.e.m.;
pentru măsurări de *p*H.
— Măsurarea tensiuni electromotoare:
în domeniul 0—1 100 mV;
în domeniul 1 100—2 100 mV;
— Măsurarea *p*H-ului în domeniul 0—12.

a. *Aducerea la zero a aparatului.* Se pune aparatul în funcţiune, prin rotirea butonului *1* (fig. 6.12) şi prin fixarea acestuia în poziţia „ZAL". După 5 min, timp necesar pentru ca *p*H-metrul să intre în regim normal de lucru, cu ajutorul butoanelor *2* şi *2′* se aduce acul indicator al galvanometrului *3* în poziţia zero. Pentru aceasta se foloseşte întîi butonul *2*, pentru a aduce acul galvanometrului aproape de zero, şi apoi butonul *2′*, care permite aducerea acului exact în poziţia zero.

b. *Etalonarea aparatului.* Etalonarea pentru măsurarea t. e. m. Se aduce butonul *4* în poziţia + sau —, în funcţie de modul de legare a polilor celulei de măsurat la bornele de intrare *5* şi *6*.

Se apasă butonul de contact *7* şi, cu ajutorul butoanelor *8* şi *8′*, se readuce acul galvanometrului în poziţia zero. Pentru aceasta se foloseşte întîi butonul *8*, pentru a aduce acul aproape de zero şi apoi butonul *8′*, care permite aducerea acului exact în poziţia zero.

Se ridică butonul de contact *7*. În acest moment, acul galvanometrului poate devia, dar trebuie să revină apoi singur la poziţia zero. În caz contrar se repetă aducerea la zero şi etalonarea aparatului, pînă cînd indicatorul galvanometrului revine exact la poziţia de zero.

Etalonarea pentru măsurarea *p*H-ului. Se aduce butonul *4* în poziţia „*p*H" şi se fixează butonul *9* la valoarea temperaturii la care urmează să se etaloneze aparatul cu soluţii-tampon cu *p*H cunoscut.

Se etalonează apoi întocmai ca în cazul descris înainte.

c. *Măsurarea t.e.m.* Măsurarea în domeniul de la 0 la 1 100 mV. După aducerea la zero şi etalonarea aparatului se aşază butonul *4* în poziţia + şi întrerupătorul *10* în poziţia inferioară. Se leagă la bornele de intrare *5* şi *6* celula a cărei tensiune electromotoare urmează să fie măsurată. Se apasă butonul *11* şi, prin rotire, se blochează acest buton în poziţia de contact. Se rotesc apoi

Scanned with OKEN Scanner

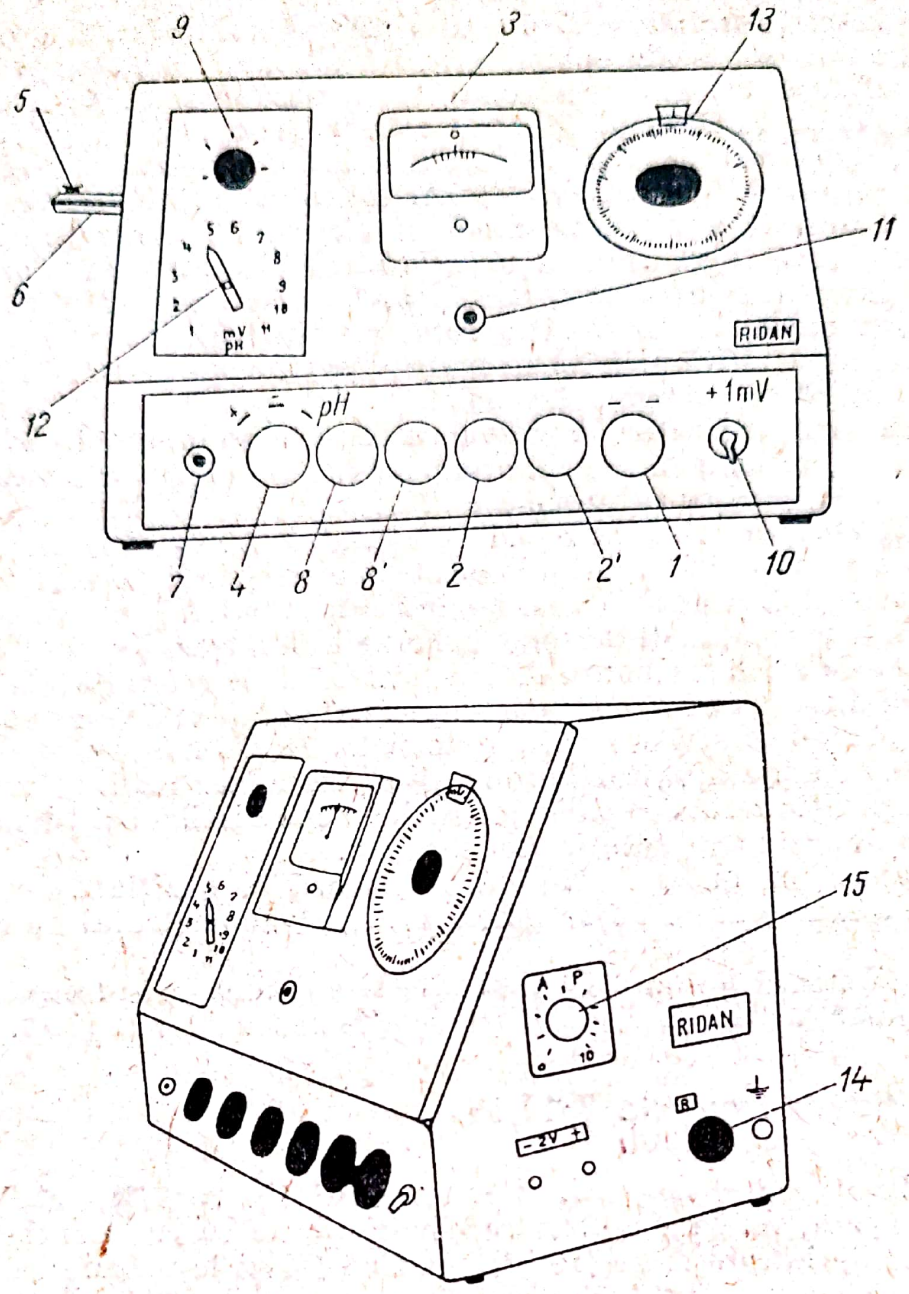


Fig. 6.12. *p*H-metrul „Ridan PCR".

butoanele *12* şi *13*, aducîndu-se acul galvanometrului în poziţia de zero. Se eliberează butonul *11* din poziţia de contact şi se citeşte valoarea t.e.m. măsurată prin însumarea valorilor indicate pe scările butoanelor *12* şi *13*.

Dacă acul galvanometrului se prinde în una dintre poziţiile extreme ale instrumentului şi nu poate fi readus în poziţia zero, este necesar să se schimbe polaritatea celulei măsurate, fie prin inversarea legăturilor la bornele *5* şi *6*, fie prin schimbarea poziţiei butonului *4* de la + la —, sau invers.

Măsurarea t.e.m. în domeniul de la 1 100 la 2 100 mV. După ce se aduce aparatul la zero şi se etalonează în modul descris se aşază butonul *4* în poziţia + şi întrerupătorul *10* în poziţia superioară, marcată pe aparat cu + 1 mV. Se scurtcir-

cuitează bornele de intrare *5* şi *6* cu ajutorul cablului cu fişe de contact, care face parte din echipamentul aparatului. Se aduce butonul *12* în poziţia 1 000 mV şi butonul *13* în poziţia zero. Se apasă pe butonul *11*, iar cu butonul *14* se aduce acul galvanometrului în poziţia zero, după care butonul *11* se eliberează din poziţia de contact. Se aduce butonul *4* în poziţia —, urmînd ca măsurările să fie făcute numai în această poziţie. Se deschide circuitul bornelor de intrare *5* şi *6*, la care se leagă celula a cărei tensiune electromotoare urmează să fie măsurată. Pentru aceasta se apasă pe butonul *11* şi se aduce acul galvanometrului la poziţia zero, cu ajutorul butoanelor *12* şi *13*. La valoarea citită prin însumarea indicaţiilor de pe scările butoanelor *12* şi *13* se adaugă 1 000 mV.

Dacă acul indicator al galvanometrului nu poate fi adus la poziţia zero, trebuie să se schimbe polaritatea celulei măsurate prin inversarea legăturilor la bornele *5* şi *6*.

d. *Măsurarea pH-ului*. Se aduce aparatul la zero şi se etalonează ca în cazul măsurării tensiunii electromotoare indicat mai sus. Se aduce butonul *4* în poziţia *p*H, iar întrerupătorul *10*, în poziţia inferioară. Se leagă celula de măsurat la bornele de intrare *5* şi *6*, şi anume electrodul de sticlă la borna *6*, iar electrodul de referinţă, la borna *5*. Se introduce în celulă o soluţie tampon etalon şi se fixează valoarea *p*H-ului acestei soluţii pe scările butoanelor *12* şi *13*. Se apasă apoi pe butonul *11* şi, cu ajutorul butonului *15*, se aduce acul galvanometrului în poziţia zero. Se spală electrozii cu apă distilată şi, după ce se usucă se introduc în soluţia de analizat.

Se apasă pe butonul *11* care se fixează în poziţia de contact, iar cu butoanele *12* şi *13* se aduce acul galvanometrului la poziţia zero.

Se eliberează butonul *11* şi se citeşte valoarea *p*H-ului măsurată prin însumarea valorilor indicate pe scările butoanelor *12* şi *13*.

3. Electrometrul tip 2517/M

a. *Descrierea aparatului*. Electrometrul tip 2517/M, fabricat în R. P. Ungară, este un voltmetru electronic de curent continuu, cu rezistenţă de intrare mare ($10^{14}\ \Omega$), putînd folosi la măsurarea t.e.m. a celulelor cu rezistenţă electrică foarte mare.

Datorită sensibilităţii şi stabilităţii sale mari, aparatul poate fi folosit cu succes, atît în laboratoarele de cercetare, cît şi în instalaţii industriale. Fiind prevăzut cu borne de conectare pentru un instrument exterior, aparatul poate fi racordat cu un înregistrator sau cu o instalaţie de control şi reglare automată.

b. *Modul de lucru*. Aparatul se conectează la reţea şi apoi se pune în funcţiune cu ajutorul butonului *1* (fig. 6.13). Lampa de control *2* indică funcţionarea aparatului. După punerea în funcţiune se lasă cîteva minute, pentru ca aparatul să intre în regim normal de lucru şi se încep măsurările după indicaţiile care urmează.

M ă s u r a r e a t. e. m. Se aduce comutatorul rezistenţei de intrare *6* într-o poziţie oarecare între 10^3 şi $10^{11}\ \Omega$.

Se fixează butonul *7* în poziţia + sau —, corespunzător modului de legare a celulei de măsurat. Se aşază comutatorul de domenii *10* în poziţia 10 mV. Se aduce acul galvanometrului *3* în poziţia zero, cu ajutorul butoanelor *8* şi *9*. Se aduce apoi comutatorul de domenii

Scanned with OKEN Scanner

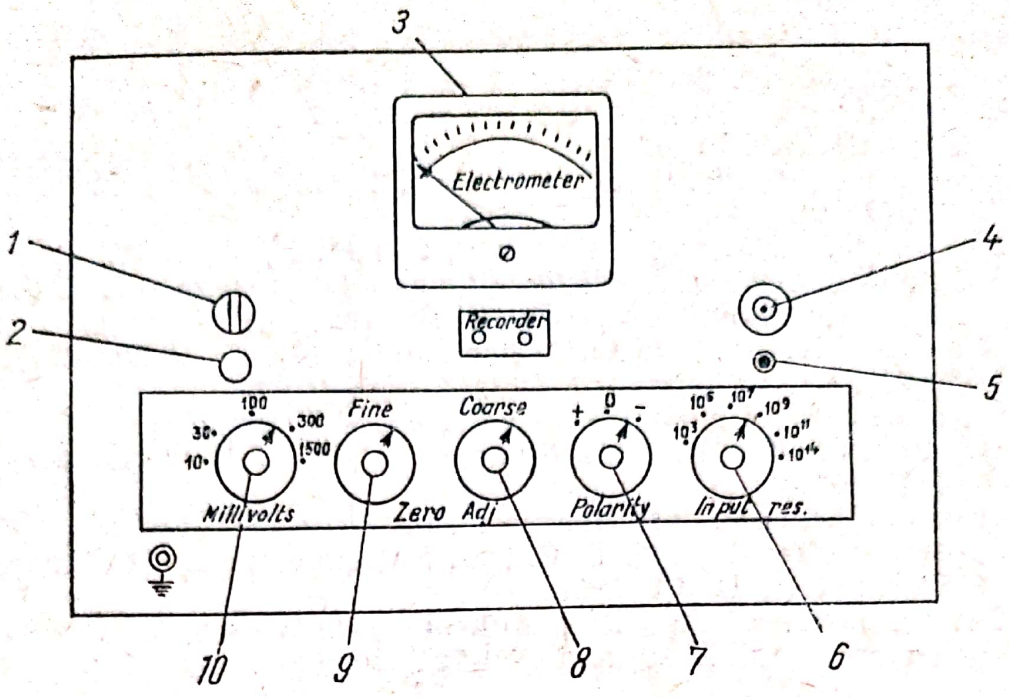


Fig. 6.13. Electrometrul tip 2517/M.

în poziţia corespunzătoare domeniului convenabil de lucru (în funcţie de t.e.m. a celulei de măsurat).

Se reglează apoi comutatorul rezistenţei de intrare *6*, aducîndu-se în poziţia $10^{14}\ \Omega$, pentru cazul măsurărilor de t.e.m., sau în altă poziţie corespunzătoare rezistenţei celulei de măsurat, pentru cazul măsurărilor intensităţii de curent.

Se leagă celula de măsurat la bornele de intrare *4* şi *5* şi se citeşte t.e.m. pe cadranul galvanometrului *3*, ţinînd seamă de poziţia comutatorului de domenii care indică mărimea scării.

Pentru măsurările de intensităţi de curent, tensiunea citită după indicaţiile de mai sus este divizată prin valoarea rezistenţei indicate de comutatorul *6*.

Înainte de folosirea aparatului pentru măsurarea t.e.m. este necesar să se verifice valorile citite pe scara galvanometrului. Dacă nu se obţine concordanţă între valoarea t.e.m. a elementului etalon Weston, folosit pentru verificare, şi valoarea indicată de galvanometru este necesară o etalonare a scării aparatului. Etalonarea se face prin măsurarea unei serii de celule electrochimice cu t.e.m. cunoscută şi trasarea unei curbe de etalonare.

M ă s u r a r e a *p*H-u l u i. Deşi scara galvanometrului nu este gradată decît în mV, aparatul poate fi folosit totuşi, şi pentru măsurarea *p*H-ului. Pentru aceasta este necesar să se traseze o curbă de etalonare mV — *p*H, folosind o serie de soluţii tampon etalon.

Bibliografie

1. V i n a l C. W., Primary Batteries, John Wiley and Sons, New York, 1950.
2. M u e l l e r E. F., S t i m s o n H. F., J. Research Natl Bur. Standards, **37**, 311 (1946).

Scanned with OKEN Scanner

3. Vosburgh W. C., Guagenty M., Clayton W. J., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1256 (1937).
4. Vosburgh W. C., Derr P. F., Cooper G. R., Pettengill B., J. Am. Chem. Soc., **61**, 2687 (1939).
5. Vosburgh W. C., Parks H. C., J. Am. Chem., **61**, 652 (1939).
6. Dole M., L'électrode en verre, Dunod, Paris, 1952.
7. Starling S. G., Electricity and Magnetism, ed. 5. Longmans, Green and Co., New York, 1929, p. 158.
8. Goode K. H., J. Am. Chem. Soc., **44**, 26 (1922); **47**, 2483 (1925).
9. Stadie V. C., J. Biol. Chem. **83**, 477 (1929).
10. Metcalf G. F., Thompson B. J., Phys. Rev. **36**, 1489 (1930).
11. Standardization of *p*H-Measurements Made with the Glass Electrode, Letter Circular L. C. 993, National Bureau of Standards, Washington, D. C. 1950.
12. Determination of the *p*H of Aqueous Solutions with the Glass Electrode, ASTM Method E70-52T, Philadelphia, 1952.

Scanned with OKEN Scanner

7 Unele aplicaţii ale *p*H-ului

Perfecţionarea *p*H-metrelor electronice de înaltă stabilitate şi fabricarea de electrozi de sticlă rezistenţi la şocuri mecanice, capabili să funcţioneze la temperaturi şi presiuni înalte, au permis extinderea măsurărilor de *p*H în multe ramuri ale industriei. S-au dezvoltat şi s-au perfecţionat în acest fel instrumentele de înregistrare continuă, de control şi de reglare automată a *p*H-ului [1—3].

Elementele esenţiale într-o instalaţie de control sînt celula şi electrozii care formează elementul sensibil la variaţiile de *p*H, *p*H-metrul propriu-zis şi dispozitivul înregistrator sau de reglare automată.

Celulele industriale de *p*H sînt, în general, de două tipuri: celule de imersie şi celule de curgere continuă. Primul tip se foloseşte introdus în vase deschise. Celulele de al doilea tip se montează pe conducte, lichidul fiind obligat să circule prin însăşi celula de măsurare. Atît celulele de imersie cît şi cele de curgere sînt prevăzute cu sisteme speciale de protecţie, care protejează electrozii împotriva deteriorărilor mecanice. Aceste celule pot fi fabricate din material plastic, din porţelan, cauciuc, oţel inoxidabil etc. Celulele metalice prezintă avantajul că evită unele erori cauzate de potenţialele întîmplătoare care pot apărea în instalaţie. În fig. 7.1 şi 7.2 sînt reprezentate celula de imersie şi celula de curgere continuă.

Celulele de curgere continuă prezintă dezavantajul că, din cauza soluţiei care circulă în linia tehnologică, electrozii se ancrasează. Pentru a înlătura acest inconvenient au fost fabricate dispozitive mecanice pentru curăţirea electrozilor, au fost fabricaţi electrozi speciali, cu sistem de autocurăţire. În acest scop au fost folosite ultrasunetele [4]. S-a constatat că atît durata de funcţionare a electrozilor cît şi precizia măsurărilor nu sînt influenţate de vibraţiile ultrasonore.

Noile tipuri de sticlă cu durabilitate mare şi cu eroare redusă, adecvate măsurărilor la temperaturi înalte, au permis extinderea măsurării *p*H-ului în condiţiile de lucru ale instalaţiilor industriale. O problemă deosebit de importantă a fost obţinerea unor joncţiuni lichid-lichid cu curgere liberă, la presiuni înalte. Astfel au fost realizaţi electrozi de referinţă cu dispozitive de reglare diferenţială a presiunii, care menţin electrodul şi puntea electrolitică la o presiune de 0,1 At peste cea a soluţiei de măsurat. Au fost realizaţi,

Scanned with OKEN Scanner

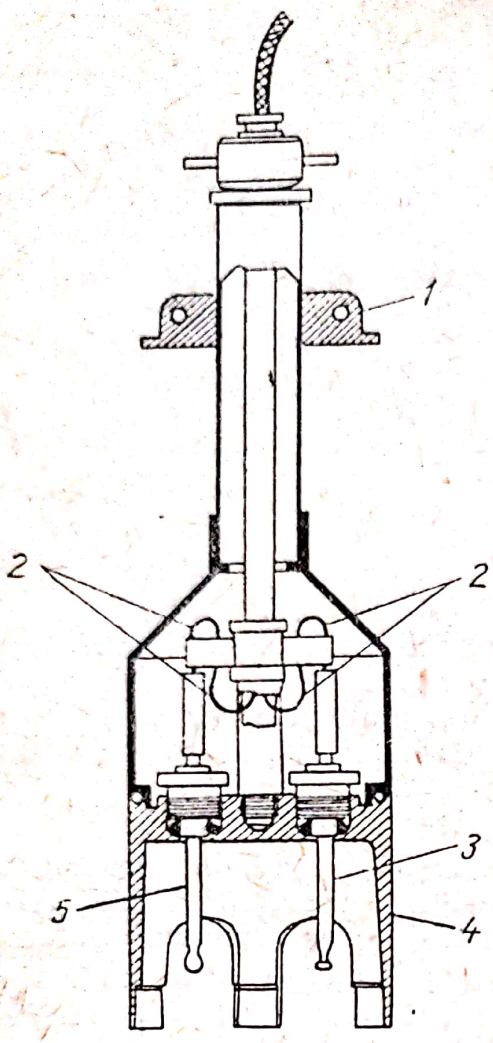


Fig. 7.1. Celulă de imersie:
1 — suport de fixare a celulei; *2* — cabluri; *3* — electrod de calomel; *4* — sistem de protecţie; *5* — electrod de sticlă.

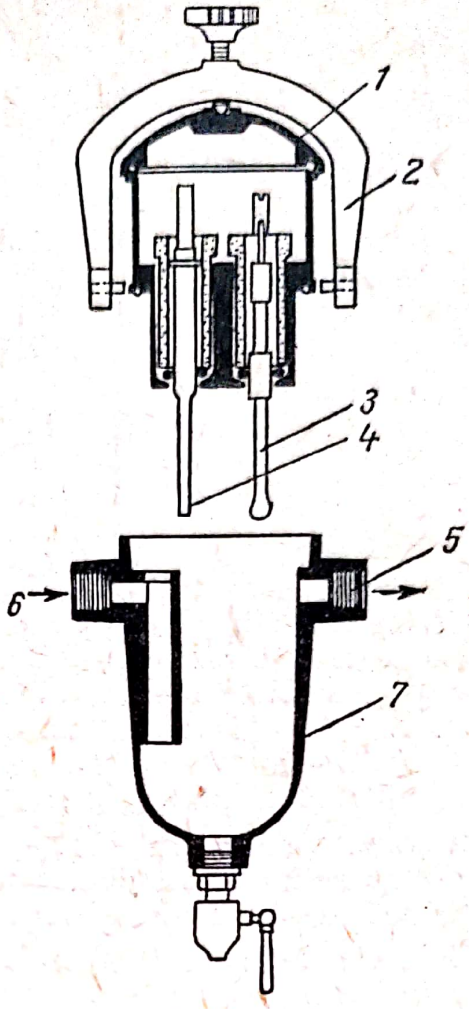


Fig. 7.2. Celulă de curgere continuă:
1 — manta mobilă; *2* — capac de fixare; *3* — electrod de sticlă; *4* — electrod de referinţă; *5* — orificiu pentru ieşirea soluţiei; *6* — orificiu pentru intrarea soluţiei; *7* — suportul celulei.

de asemenea, electrozi de referinţă a căror construcţie se bazează pe principiul cilindrului cu clopot. Aerul închis între puntea electrolitică şi un tub înconjurător este comprimat atunci cînd presiunea soluţiei exterioare se măreşte, iar presiunea crescută a aerului se comunică interiorului electrodului de referinţă printr-un orificiu de respiraţie. S-au putut obţine, astfel, joncţiuni lichid-lichid cu curgere liberă pînă la presiuni de 7 At. S-au construit, de asemenea, celule care pot funcţiona satisfăcător la presiunea de 14 At şi temperatura de 200°C [4].

Aparatele de reglare automată şi de control realizate pînă în prezent se bazează pe trei principii de lucru, şi anume:

— principiul acţiunii proporţionale, după care cantitatea de reactiv adăugat este reglată proporţional cu devierea *p*H-ului de la valoarea impusă;

Scanned with OKEN Scanner

— principiul acţiunii de viteză, după care cantitatea de reactiv adăugat este reglată prin viteza variaţiei *p*H-ului, ceea ce elimină inerţia transmiterii la linia tehnologică;

— principiul reducerii automate, care menţine în mişcare supapa de reglare, la înregistrarea unei cereri susţinute, tinzînd să echilibreze procesul în jurul valorii de *p*H impuse.

Pentru cazul instalaţiilor de galvanizare au fost realizate celule speciale de grafit care imită cuşca Faraday. Astfel de celule au rezolvat favorabil problema curenţilor vagabonzi. Asemănător acestui caz special, alte ramuri ale industriei au pus diferite probleme specifice, de care a trebuit să se ţină seamă la construcţia aparaturii necesare măsurărilor de *p*H. O expunere a acestor probleme speciale a fost făcută de Gauchat [5].

A. Înregistrarea continuă a *p*H-ului

Primul aparat folosit pentru înregistrarea continuă a *p*H-ului a fost realizat de Vickers şi colaboratorii săi [6]. Montajul acestui aparat este reprezentat schematic în fig. 6.3.

Aşa cum se vede în figură, montajul este format dintr-o punte Wheatstone echilibrată, în care două braţe sînt formate din rezistenţele R_1 şi R_2, iar celelalte două închid două tuburi electronice T_1 şi T_2. Aceste tuburi trebuie să fie identice, pentru ca variaţiile curentului de filament şi ale tensiunilor de grilă şi de placă, care s-ar produce altfel, să nu deplaseze echilibrul punţii Wheatstone. Rezistenţele R_3 şi R_4 permit controlul separat al curentului de filament al celor două tuburi electronice şi, totodată, controlează tensiunile de

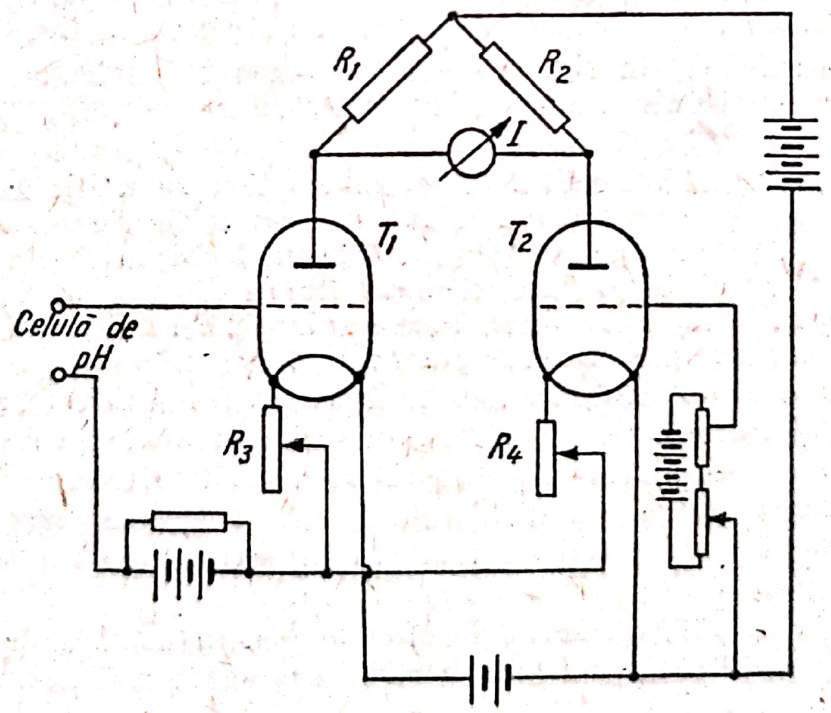


Fig. 7.3. Schema montajului electronic pentru înregistrarea continuă a *p*H-ului, după Vickers.

Scanned with OKEN Scanner

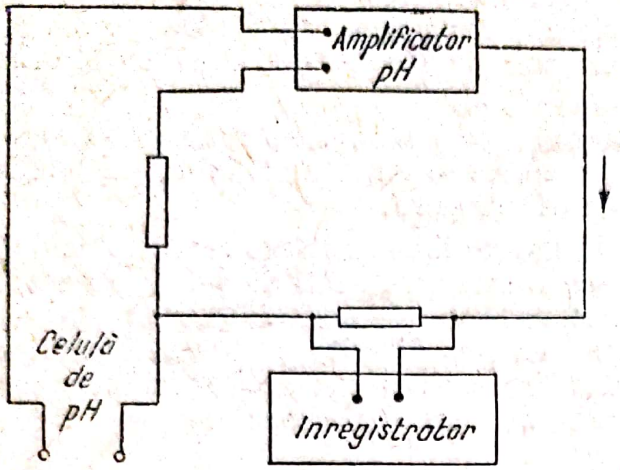


Fig. 7.4. Schema unei instalaţii de amplificare şi înregistrare continuă a *p*H-ului.

negativare ale grilelor. Instrumentul de înregistrare *I* este un micro-ampermetru care poate fi etalonat în unităţi de *p*H şi care are rolul de a decela dezechilibrul punţii. Reglînd aparatul la condiţii de sensibilitate maximă, s-au obţinut înregistrări constante, cu o precizie de $\pm 0{,}02$ unităţi de *p*H, timp îndelungat. Aparatul descris nu prezintă, totuşi, o prea mare stabilitate a punctului zero.

Într-o instalaţie de înregistrare continuă a *p*H-ului, instrumentul de înregistrare primeşte curentul care apare la dezechilibrul punţii sub influenţa variaţiei tensiunii electromotoare a elementului de măsurat *p*H-ul. Acest curent acţionează un motor care pune în mişcare cursorul liniar al unei rezistenţe variabile. În mişcarea lui, cursorul modifică rezistenţa circuitului pînă în momentul în care puntea este din nou echilibrată şi curentul de dezechilibru încetează, motorul oprindu-se. Pe cursorul rezistenţei variabile se află o peniţă care înregistrează pe o bandă de hîrtie deviaţiile; acestea sînt proporţionale cu variaţia *p*H-ului. Astfel de înregistratoare sînt acţionate, însă, de curenţi mai mari decît cei proveniţi de la o celulă de *p*H, şi, de aceea, montajul electric trebuie să îndeplinească şi funcţia de amplificator. Este necesar, evident, ca variaţiile de tensiune de ieşire la amplificator să fie proporţionale cu variaţiile tensiunii de intrare. Schema unui astfel de amplificator-înregistrator este dată în fig. 6.4.

De asemenea, în fig. 6.5 este reprezentată schema unui amplificator electronic adecvat înregistrărilor de *p*H, după Morton [7].

Pentru a mări sensibilitatea montajului se utilizează o parte a puterii de ieşire de la tubul final, cu scopul de a amplifica impulsurile iniţiale. După ce se etalonează în mod obişnuit potenţiometrul aparatului, cu ajutorul unui element etalon Weston, se aduce comutatorul I_2 în poziţia care introduce în circuit celula de *p*H şi se efectuează închideri intermitente ale întrerupătoarelor I_1 şi I_3, pentru ca tensiunea electromotoare neechilibrată să fie aplicată în întregime la grila tubului electronic T_1. Impulsurile amplificate de semnalele primite de grila tubului T_1 sînt culese de grilele tuburilor T_2 şi T_3 şi acţionează galvanometrul balistic *G*. Totodată, aceste devieri determină ca potenţialul existent în înregistrator să se echilibreze făcîndu-se în acelaşi timp înregistrarea.

Celula de *p*H, utilizată de Morton pentru măsurările de *p*H cu ajutorul amplificatorului-înregistrator prezentat mai sus, a fost descrisă în Cap. 5 (fig. 5.22).

Un amplificator-înregistrator folosit frecvent astăzi este reprezentat în fig. 7.6.

Scanned with OKEN Scanner

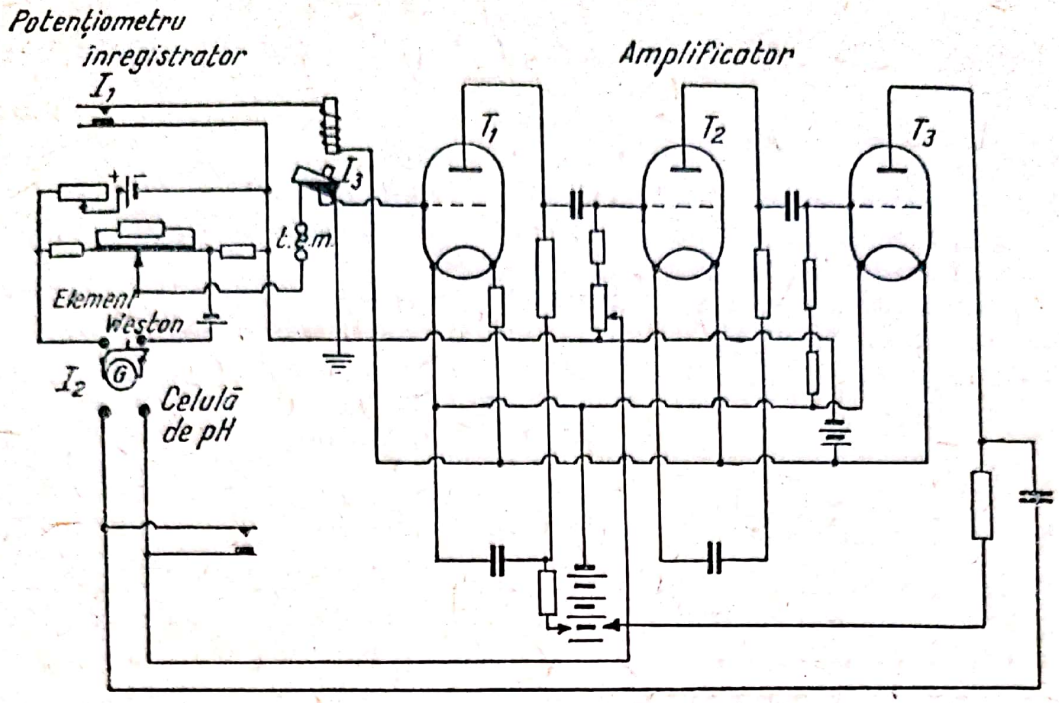


Fig. 7.5. Schema unui amplificator electronic adecvat înregistrărilor automate de *p*H după Morton.

Aparatul este prevăzut cu două pentode într-un circuit amplificator diferențial, în care intrările la cele două jumătăți de circuit sînt echilibrate la zero. Cînd tensiunea electromotoare a celulei de *p*H este aplicată la grila unuia dintre tuburi se produce un dezechilibru care aduce o deviere a acului galvanometrului *G*, proporțională cu *p*H-ul soluției. O dată cu devierea acului galvanometrului este

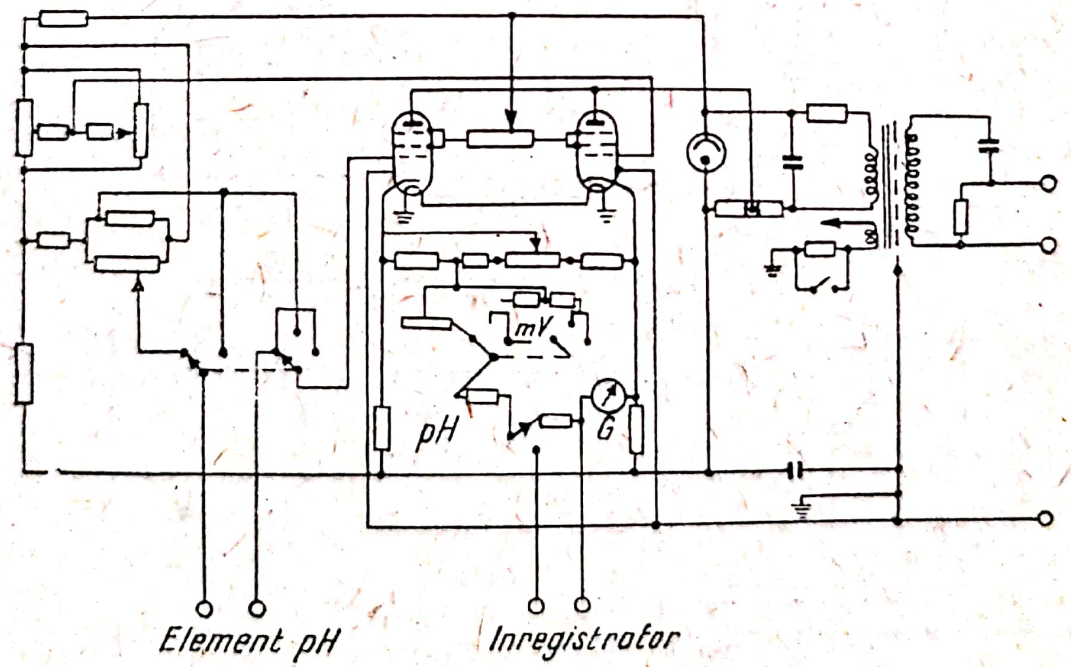


Fig. 7.6. Schema unui amplificator pentru înregistrări automate de *p*H, tip Cambridge.

Scanned with OKEN Scanner

acţionat şi sistemul de înregistrare. Aparatele de acest tip, folosite curent în industrie, au următoarele cracteristici:

— domeniul de *p*H	0—14
— t.e.m.	400—1 000 mV
— precizia	±0,1 *p*H
— abateri de la poziţia de zero	0,01 *p*H în 24 de ore
— domeniul compensatorului de temperatură manual sau automat	10—100°C
— curentul de grilă	10^{-12} mA
— lungimea scării înregistratorului	~ 120 mm
— electrozi	de imersie sau de curent continuu

B. Controlul şi reglarea automată a *p*H-ului

O instalaţie simplă din care rezultă principiul de funcţionare a dispozitivelor de control şi de reglare automată a *p*H-ului este reprezentată în fig. 7.7.

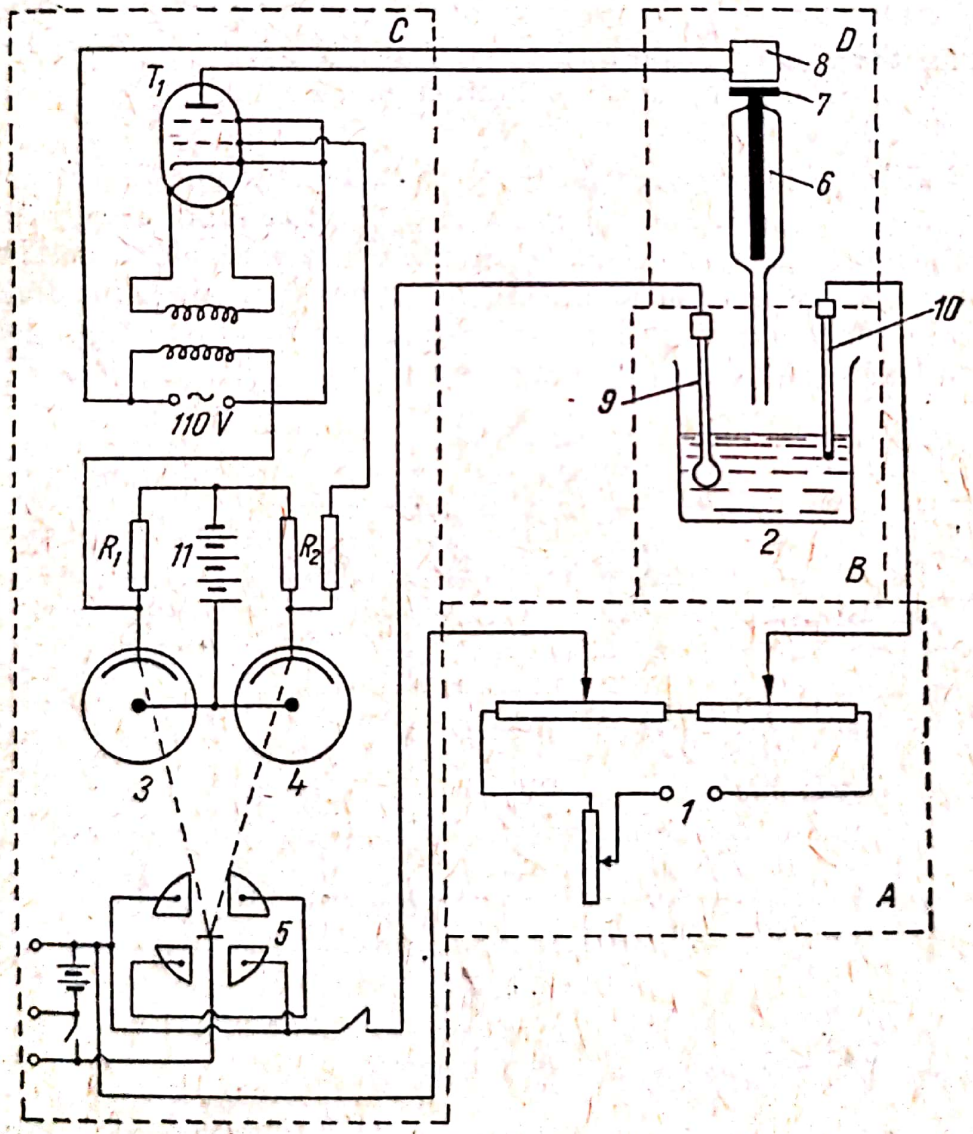


Fig. 7.7. Schema unei instalaţii de control şi reglare automată a *p*H-ului.

Scanned with OKEN Scanner

Această instalaţie, propusă iniţial de Longsworth şi MacInnes [8], se compune dintr-o punte de construcţie specială A, echilibrată faţă de o celulă etalon *1*, din sistemul B de electrozi *9* şi *10*, care se află în vasul de reacţie *2*, din dispozitivul de control C şi din dispozitivul de reglare D. Dispozitivul de control este format din două celule fotoelectrice *3* şi *4*, pe care cade un spot luminos mai mult sau mai puţin intens, în funcţie de poziţia electrometrului-cuadrant *5*, acţionat la dezechilibrarea punţii potenţiometrice. Bateria *11* alimentează circuitul filament-placă, producînd tensiunea necesară punţii formate din cele două celule fotoelectrice şi din rezistenţele R_1 şi R_2, care sînt egale ca ordin de mărime cu rezistenţele celulelor *3* şi *4*. Orice dezechilibru în această punte, produs de acţiunea luminii asupra celulelor fotoelectrice, transmite semnale la tubul T_1, care acţionează dispozitivul de reglare. În vasul *6* al acestuia se găseşte reactivul care curge în vasul de reacţie *2*, în momentul în care piesa metalică este atrasă de electromagnetul *8*. Prin readucerea *p*H-ului la valoarea necesară galvanometrul revine la poziţia iniţială şi dispozitivul de control şi de reglare închide automat curgerea reactivului în vasul de reacţie.

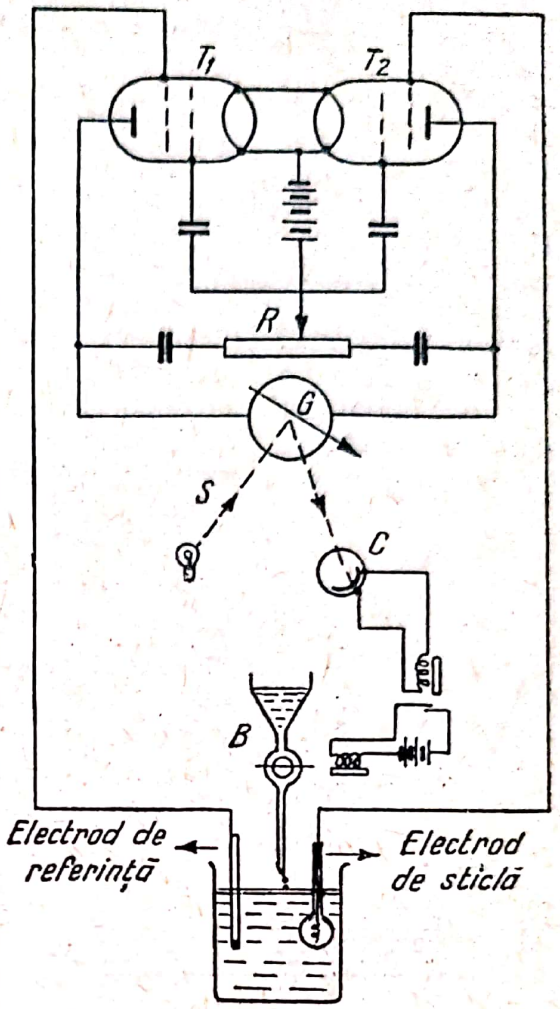


Fig. 7.8. Schema unei instalaţii de control şi reglare automată a *p*H-ului, tip Müller-Dürichen.

Un alt tip de instalaţie pentru controlul şi reglarea automată a *p*H-ului a fost descris de Müller şi Dürichen [9]. Această instalaţie, reprezentată schematic în fig. 7.8, evită utilizarea potenţiometrului şi a elementului etalon Weston.

Principiul de funcţionare se bazează pe utilizarea unei celule de *p*H simetrice, adică electrodul de referinţă exterior este identic cu electrodul de referinţă din interiorul electrodului de sticlă. Dacă soluţia tampon din balonul de sticlă are aceeaşi valoare a *p*H-ului ca şi soluţia de măsurat, tensiunea electromotoare a celulei va fi egală cu zero sau cel mult va avea o valoare foarte mică, datorită asimetriei suprafeţelor de sticlă. Aceasta se poate compensa cu ajutorul rezistenţei variabile R. În cazul în care *p*H-ul soluţiei studiate devine, de exemplu, mai mare decît cel al soluţiei tampon din balon, grila de comandă a tubului T_1 devine mai negativă decît grila de control a tubului T_2, dezechilibrînd astfel puntea Wheatstone şi producînd, deci, devierea galvanometrului G. Spotul luminos S va lumina mai puternic celula fotoelectrică C, care pune în funcţiune anumite meca-

Scanned with OKEN Scanner

nisme ce deschid biureta *B* cu reactiv, pînă cînd *p*H-ul este adus la valoarea cerută. În acest moment, puntea se echilibrează din nou, iar galvanometrul revine la poziţia iniţială şi, o dată cu aceasta, încetează să funcţioneze mecanismul de deschidere al biuretei, oprind curgerea reactivului.

Principiul menţinerii tensiunii electromotoare a elementului de *p*H la valoarea zero a fost aplicat şi de Schwabe [10], într-o instalaţie simplă de control şi de reglare automată a *p*H-ului. În aceasta se găseşte un electrod de sticlă, cu dimensiuni mai mari şi cu o membrană foarte subţire, astfel încît rezistenţa celulei de *p*H să fie foarte mult micşorată. În aceste condiţii, curentul produs de celulă este suficient de puternic pentru a acţiona direct un releu fin; acesta închide sau deschide, la rîndul său, un circuit care acţionează un al doilea releu puternic, capabil să închidă sau să deschidă curgerea reactivului din

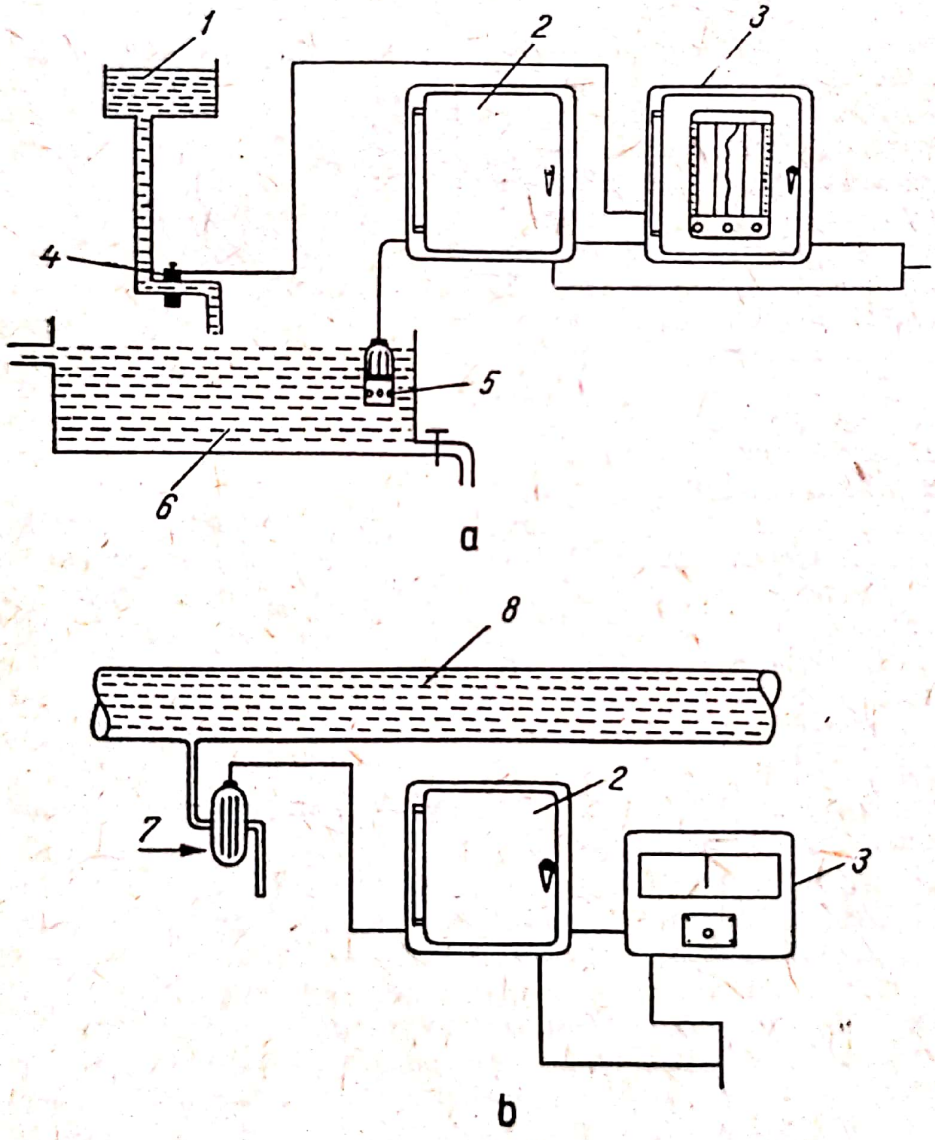


Fig. 7.9. Schema unei instalaţii de control-reglare-înregistrare a *p*H-ului:

a — cu celulă de imersie; *b* — cu celulă de curgere continuă. *1* — rezervor de reactiv; *2* — potenţiometru; *3* — înregistrator automat; *4* — dispozitiv de reglare; *5* — celulă de imersie; *6* — vas de reacţie; *7* — celulă de curgere continuă; *8* — conductă.

Scanned with OKEN Scanner

rezervor. Se pot instala două relee în circuite diferite, care acționează alte două relee, asigurînd corectarea atît cu acid cît și cu bază. Un sistem de semnalizare optică cu trei culori poate informa în permanență pe operator, dacă în reactor soluția este mai acidă, mai bazică sau păstrează valoarea inițială de *p*H.

În multe instalații industriale se pot întîlni sisteme de reglare automată, acționate direct de tensiunea de ieșire de la amplificatoare-înregistratoare. În aceste instalații, reglarea și înregistrarea se fac concomitent. În acest mod pot fi cunoscute eventualele defectări în sistemul de reglare și se pot trage concluzii cu privire la calitatea șarjei.

În fig. 7.9 sînt reprezentate schematic două instalații industriale de control-reglare și înregistrare a *p*H-ului, folosind o celulă de imersie (*a*) și o celulă de curgere continuă (*b*).

C. Aplicațiile *p*H-ului în diferite ramuri ale industriei

Un număr important de procese tehnologice, în diferite ramuri ale industriei, sînt influențate de *p*H-ul mediului de reacție. Este greu de găsit o ramură industrială în care să nu fie necesare măsurări de *p*H. Deși, în instalațiile moderne, controlul și reglarea *p*H-ului în diferite faze ale procesului tehnologic se fac automat, un număr mare de măsurări se execută, totuși, și în laboratoarele de control din uzină. De asemenea, în secțiile de cercetare de pe lîngă unitățile industriale se fac numeroase determinări de *p*H.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva aspecte care să ilustreze atît importanța și frecvența măsurărilor de *p*H în cîteva ramuri industriale, cît și problemele specifice ridicate de determinarea experimentală a acestei mărimi.

1. *p*H-ul în industria celulozei

La extracția celulozei în băi sulfitice există totdeauna o tendință accentuată de scădere a *p*H-ului.

Este cunoscut faptul că viteza de pătrundere a lichidelor în materialele lemnoase crește cu temperatura și cu presiunea, dar scade, în același timp, cu creșterea *p*H-ului [11]. Aceste fapte arată necesitatea controlului și a reglării *p*H-ului în băile sulfitice la o valoare convenabilă pentru a obține un randament bun, fără a depăși, însă, valoarea la care fibra este atacată chimic.

Urmărind influența *p*H-ului leșiilor sulfitice asupra vitezei de atacare a lignineі s-a stabilit că fixarea sulfului este cu atît mai rapidă cu cît *p*H-ul este mai mic. Deși acest proces este posibil și în leșii bisulfitice alcaline, viteza lui este de două ori mai mică decît la un *p*H egal cu 2 [12].

Un rol important are și *p*H-ul soluțiilor de tratare preliminară a lemnului. Astfel, utilizînd în acest scop soluții cu *p*H de circa 4,6, se obține o viteză maximă a procesului ulterior de delignifiere în băile sulfitice.

Determinările de *p*H sînt necesare, de asemenea, în procesul de obținere a pastelor mecanice de celuloză. *p*H-ul acestora este, în

Scanned with OKEN Scanner

general, de circa 7, un *p*H mai mic indicînd prezenţa în pastă a bisulfitului sau a altor substanţe acide.

Un rol important are *p*H-ul şi în procesul de albire a pastelor de celuloză. Acest proces se bazează pe acţiunea oxidantă a clorului, a apei oxigenate, a hipocloritului sau a peroxizilor. Aceste substanţe sînt mai active în mediu bazic, din cauza descompunerii lor şi a separării agentului oxidant care acţionează asupra fibrei. Apa oxigenată, de exemplu, care este un acid slab şi poate disocia în ioni de peroxid şi în ioni de hidrogen, este stabilă numai în mediu acid, pe cînd în mediu bazic ea este puternic disociată. La *p*H 11,62, procentul de molecule de apă oxigenată disociate este de 50%. Pentru a favoriza deci descompunerea apei oxigenate este necesar să se adauge în soluţiile de albire o bază slabă sau o sare a unui acid slab cu o bază tare, care în urma hidrolizei să imprime soluţiei un *p*H bazic.

În mod analog se poate urmări influenţa *p*H-ului asupra soluţiilor de albire pe bază de hipoclorit. Desigur, procesele menţionate sînt influenţate şi de temperatură, cum şi de concentraţia agenţilor activi în soluţie.

*p*H-ul soluţiilor de albire variază, însă, în timpul desfăşurării procesului, efectuarea acestei operaţii într-un mediu convenabil necesitînd corecţii ale alcalinităţii. Un control permanent al operaţiei de albire, din punctul de vedere al *p*H-ului soluţiei, permite deci desfăşurarea raţională şi economică a procesului.

Umflarea fibrelor de celuloză în contact cu mediile apoase este influenţată, de asemenea, de valoarea *p*H-ului. Dacă se trasează curba umflării în funcţie de *p*H se obţine o curbă reprezentativă, deosebit de importantă din punct de vedere practic (fig. 7.10). Această curbă prezintă o serie de puncte semnificative. În mediu neutru, gradul de umflare este mic, pentru ca să crească apoi în domeniul bazic pînă la *p*H 9, după care se constată o scădere urmată de o nouă creştere, corespunzătoare unor transformări chimice, dacă *p*H-ul depăşeşte valoarea 11,5—12. În domeniul acid, plecînd de la *p*H=7 spre valori mai mici, se observă, de asemenea, o creştere a umflării cu un maxim la *p*H=5···6 şi, apoi, o diminuare netă [13]. Adsorbţia altor substanţe pe fibrele de celuloză este influenţată, de asemenea, de valoarea *p*H-ului. Acest fenomen este foarte important în procesul de colorare a celulozei.

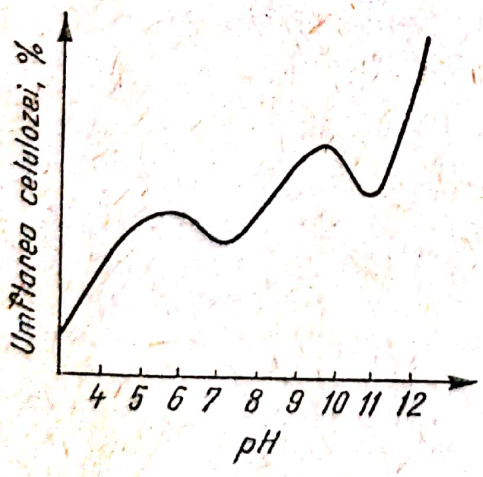


Fig. 7.10. Curba caracteristică a variaţiei umflării celulozei cu *p*H-ul.

De asemenea, valoarea *p*H-ului produselor finite în industria hîrtiei este un indiciu al calităţii acestora.

Măsurarea *p*H-ului în procesul de fabricare a hîrtiei. Diferite metode de măsurare a *p*H-ului pot fi aplicate, fără mari dificultăţi, în controlul apelor nesulfitice.

Pentru apele sulfitice şi oxidante ale băilor de delignifiere şi albire, sau pentru apele reziduale rezultate din aceste procese, apar, însă, o serie de dificultăţi care impun o tehnică de lucru specifică. Astfel, electrozii de

Scanned with OKEN Scanner

hidrogen şi cei de chinhidronă dau, de cele mai multe ori, indicaţii eronate asupra valorilor *p*H-ului, din cauza agenţilor reducători sau oxidanţi existenţi în aceste soluţii. Metodele colorimetrice dau, de asemenea, valori eronate, din cauza unor reacţii de clorurare sau de oxidare a indicatorilor. Folosirea electrodului de sticlă rămîne singura cale eficace de măsurare a *p*H-ului în soluţiile sulfitice şi oxidante. De asemenea, prin acelaşi procedeu se poate măsura *p*H-ul soluţiilor care conţin răşini provenite de la tratarea preliminară a lemnului. Probele se măsoară, de obicei, la temperatura de lucru a soluţiei.

Un rol important are determinarea *p*H-ului hîrtiei finite, după care se apreciază calitatea şi rezistenţa acesteia [14]. Determinarea *p*H-ului hîrtiei se face în modul următor: Se cîntăreşte 1 g hîrtie fărîmiţată şi uscată la aer şi se introduce într-un pahar de 100 ml. În loc de a o fărîmiţa, hîrtia poate să fie tăiată în bucăţi de 1 cm^2, dacă nu este prea groasă. Se adaugă apoi 20 ml apă distilată şi se amestecă cu un agitator de sticlă, pînă cînd hîrtia se înmoaie în mod uniform. Se adaugă apoi încă 50 ml apă distilată, se amestecă bine, se acoperă cu o sticlă de ceas şi se lasă în repaus timp de o oră. Dacă hîrtia este groasă sau presată, timpul de şedere în apă se prelungeşte pînă la 20 de ore. După se se agită încă o dată amestecul, se măsoară *p*H-ul, folosind o celulă cu electrod de sticlă. Două probe luate în paralel trebuie să dea valori ale *p*H-ului care nu diferă între ele cu mai mult decît 0,1 unităţi de *p*H.

Apa distilată folosită pentru extracţie nu trebuie să conţină bioxid de carbon. De asemenea, este necesar să se verifice dacă apa distilată folosită conţine alcalii. Pentru aceasta se fierbe apa, spre a îndepărta bioxidul de carbon conţinut, şi apoi se efectuează o măsurare a *p*H-ului ei. Dacă valoarea obţinută este mai mare decît 7, apa trebuie redistilată, deoarece conţine alcalii.

Se recomandă ca înmuierea hîrtiei să se facă la cald, preconizîndu-se temperatura de 100°C timp de 1 oră. În acest fel se elimină influenţa bioxidului de carbon conţinut de apa distilată. Trebuie să se remarce că, pentru aceeaşi hîrtie, *p*H-ul măsurat în urma înmuierii la temperatura camerei diferă de *p*H-ul măsurat în extractul făcut la 100°C cu 0,4—0,9 unităţi (de *p*H).

2. *p*H-ul în industria alimentară

La controlul proceselor tehnologice de fabricare a multor produse alimentare, cum şi la analiza produselor finite, măsurarea *p*H-ului are un rol deosebit de important. Un studiu aprofundat asupra comportării diferiţilor electrozi indicatori ai activităţii ionilor de hidrogen în produsele şi subprodusele industriei alimentare a fost întreprins de Blair [15].

Electrodul de hidrogen dă rezultate satisfăcătoare în majoritatea cazurilor, dar condiţiile de lucru cu acest electrod nu pot asigura rapiditatea necesară analizelor industriale.

Electrozii de chinhidronă şi cei de antimoniu, deşi permit în multe cazuri măsurări rapide de *p*H, dau rezultate afectate de erori, care se datoresc unor reacţii secundare ce au loc pe aceşti electrozi.

Scanned with OKEN Scanner

Electrodul de sticlă este singurul care îndeplineşte cerinţele unei analize industriale şi dă indicaţii corecte asupra valorilor *p*H-ului.

Comparînd valorile *p*H-ului obţinute folosind electrozi de chinhidronă cu valorile obţinute folosind electrozi de hidrogen sau de sticlă, în diferite produse alimentare, au fost observate trei tipuri de erori.

a. *Eroarea electrodului de chinhidronă la măsurarea p*H*-ului produselor care conţin suc de roşii.* Se constată că potenţialul electrodului de chinhidronă în produsele care conţin suc de roşii, deşi stabil, corespunde unui *p*H cu circa 0,12 unităţi mai mare decît *p*H-ul măsurat cu electrod de sticlă sau de hidrogen. Cauza acestei erori se datoreşte prezenţei, în aceste produse, a acidului ascorbic, care reduce o parte din chinonă, modificînd astfel raportul chinonă-hidrochinonă în soluţie. Expresia potenţialului electrodului de chinhidronă:

$$e = e^\circ - \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{m_Q f_Q}{m_{H_2Q} f_{H_2Q}} + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln K_1 K_2 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln m_{H^+} f_{H^+} \quad (7.1)$$

(în care e° este potenţialul standard al electrodului de chinhidronă, K_1 şi K_2 sînt constantele de disociere ale hidrochinonei, iar celelalte notaţii au semnificaţiile uzuale) arată că, în acest caz, termenul al doilea din partea dreaptă a ecuaţiei nu mai are valoarea zero, ca în situaţia ideală a egalităţii activităţii celor două substanţe în soluţie. Cum, în cazul studiat, raportul $m_Q f_Q / m_{H_2Q} f_{H_2Q}$ devine subunitar, potenţialul de electrod va fi mai mare, ceea ce corespunde la un *p*H mai mare. Această eroare a electrodului de chinhidronă se constată şi la măsurarea *p*H-ului unei soluţii tampon la care s-a adăugat direct acid ascorbic. În aceste condiţii, potenţialul electrodului de sticlă este independent de adaosul de acid ascorbic.

b. *Eroarea electrodului de chinhidronă la măsurarea p*H*-ului produselor de ciocolată.* *p*H-ul măsurat în aceste produse cu un electrod de chinhidronă este, la început, puţin mai mare decît *p*H-ul măsurat cu un electrod de hidrogen sau de sticlă şi creşte apoi, în circa 30 min, cu 0,3—0,4 unităţi. Acest tip de eroare se constată şi la măsurarea *p*H-ului unei suspensii de cacao în apă. Cauza acestei erori este atribuită prezenţei, în produsele de cacao, a unui pigment numit „roşu de cacao", care reacţionează cu sistemul redox chinonă-hidrochinonă. S-a observat, însă, că adăugarea de hidrochinonă, împreună cu chinhidronă (deci saturarea simultană a soluţiei cu aceste două substanţe), aduce o îmbunătăţire a comportării electrodului de chinhidronă.

Este indicată următoarea metodă de determinare a *p*H-ului produselor care conţin cacao, cu ajutorul electrodului de chinhidronă.

Se diluează produsul cu un volum egal de apă, pentru a mări stabilitatea joncţiunii lichid-lichid la puntea electrolitică a electrodului de calomel, şi se saturează soluţia cu chinhidronă şi hidrochinonă. Se introduc electrozii şi se măsoară *p*H-ul cu un *p*H-metru etalonat în prealabil cu acelaşi sistem de electrozi, folosind cîteva soluţii tampon standard. Se constată că valoarea *p*H-ului, indicată de aparat, creşte timp de 30—40 min, după care se stabileşte la o valoare foarte apropiată de aceea dată de o măsurare executată cu un electrod de sticlă. Deşi prin procedeul indicat se pot obţine rezultate precise, timpul necesar pentru stabilizarea t.e.m. constituie un inconvenient pentru o analiză industrială.

Scanned with OKEN Scanner

c. *Eroarea electrodului de chinhidronă la măsurarea pH-ului în sucurile de fructe.* Acest tip de eroare, cel mai frecvent, este caracteristic produselor pe bază de citrice, mere, struguri şi prune. *p*H-ul măsurat cu un electrod de chinhidronă, în aceste produse, scade, timp de circa 15 min cu 0,5 unităţi, pentru a se apropia în cele din urmă de valoarea obţinută prin măsurarea cu un electrod de hidrogen sau de sticlă. Totuşi, *p*H-ul măsurat în acest fel diferă, în final, de valoarea reală, cu circa 0,1 unităţi. Acest lucru se poate observa şi în fig. 7.11, în care se reprezintă variaţia *p*H-ului în funcţie de timp, în cazul măsurărilor cu un electrod de chinhidronă (curba *1*) şi cu un electrod de sticlă (curba *2*) în produse citrice. Cauza variaţiei în timp a potenţialului electrodului de chinhidronă, în produsele pe bază de suc de fructe, se datoreşte, probabil, unui mecanism de electrod mixt. Se admite că, în aceste produse, există un sistem redox faţă de care electrodul de platină capătă un potenţial anumit, diferit de potenţialul sistemului chinonă-hidrochinonă. După adăugarea de chinhidronă se atinge un echilibru în care predomină sistemul chinonă-hidrochinonă fără să se ajungă, însă, la valoarea normală a acestuia.

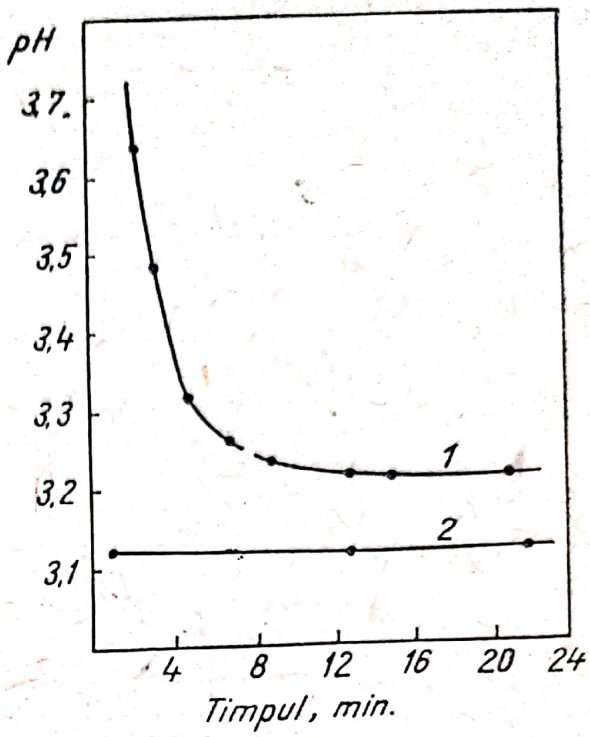


Fig. 7.11. Variaţia cu timpul a *p*H-ului sucului de citrice.

Electrozii de hidrogen şi cei de sticlă permit măsurarea cu precizie a *p*H-ului produselor care conţin suc de fructe.

La analiza produselor lactate se constată că, afară de electrodul de antimoniu, ceilalţi electrozi indicatori ai *p*H-ului dau rezultate concordante şi foarte precise. În tabela 7.1 sînt prezentate o serie de măsurări de *p*H, pentru cîteva produse lactate, efectuate cu diverşi electrozi.

Tabela 7.1. *p*H-ul cîtorva produse lactate, măsurat cu diverşi electrozi

Produsul	*p*H-ul măsurat cu electrod de			
	hidrogen	sticlă	chinhidronă	antimoniu
Lapte pasteurizat	6,584	6,586	6,587	6,95
Zer de unt	5,995	5,994	6,004	6,64
Frişcă	6,605	6,603	6,600	6,91
Amestec de îngheţată	6,615	6,614	6,616	7,07

Scanned with OKEN Scanner

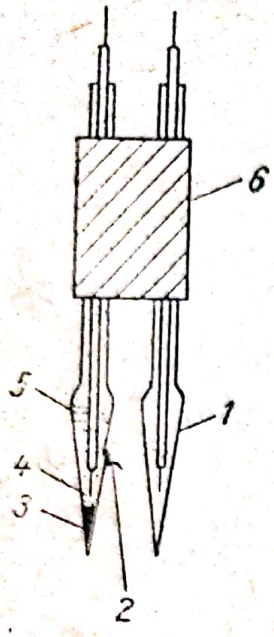


Fig. 7.12. Sistem de electrozi pentru măsurarea *p*H-ului:

1 — electrod de sticlă; *2* — punte electrolitică formată dintr-un fir de azbest; *3* — mercur; *4* — calomel; *5* — soluție de KCl saturată; *6* — bloc de fixare de material plastic.

Cauza erorilor produse de electrodul de antimoniu este atribuită prezenței, în produsele lactate, a citraților și a lactaților, care produc reacții secundare pe electrod.

Electrodul de chinhidronă poate da valori foarte apropiate de cele obținute cu electrodul de hidrogen sau de sticlă, dacă în locul electrodului de platină se folosește un electrod de platină aurită.

Metodele colorimetrice au o utilitate restrînsă în măsurările de *p*H ale produselor alimentare. De cele mai multe ori, aceste produse sînt ele însele colorate (sucurile de fructe, infuziile de cafea, de cacao și de ceai, vinurile, lichiorurile etc.), fapt care împiedică observarea schimbărilor de culoare ale indicatorilor.

Determinarea *p*H-ului produselor alimentare se face, în general, cel mai bine, cu electrodul de sticlă. Adeseori este necesar să se determine direct aciditatea totală a acestor produse. Titrarea potențiometrică cu un electrod de sticlă este cea mai indicată și în ceast caz.

Folosirea electrodului de sticlă cere, totuși, o tehnică specială, în cazul unor produse cum sînt carnea, brînza, gelatina etc. Prin folosirea unor electrozi de sticlă și de calomel, rezistenți și construiți în formă de lance, se poate măsura direct *p*H-ul acestor produse. În fig. 7.12 este reprezentat un sistem de astfel de electrozi, care pot fi introduși direct în produsul de analizat, după înțeparea acestuia cu o baghetă de sticlă.

Cînd cantitatea de lichid care vine în contact cu electrozii este foarte mică, cum este cazul tocmai la carne, la brînză sau la la gelatină, este necesar ca măsurarea să se facă cît mai repede posibil, pentru ca lichidul să nu se alcalinizeze prin dizolvarea sticlei electrodului de sticlă.

3. *p*H-ul în băile galvanice

Depunerile galvanice sînt folosite pe scară mare atît în galvanostegie și în galvanoplastie, cît și la obținerea și rafinarea metalelor. În aceste scopuri, depunerile metalice trebuie să aibă anumite proprietăți chimice și mecanice, care se obțin printr-o reglare adecvată a parametrilor procesului tehnologic. Dintre acești parametri, *p*H-ul soluțiilor de electroliți din băile galvanice are un rol deosebit de important. De asemenea este necesar controlul *p*H-ului și în băile de degresare și decapare chimică sau electrolitică a pieselor metalice.

a. *Depuneri de nichel.* Nichelul are, în raport cu hidrogenul, un potențial pozitiv (+0,23 V). Prin urmare, prin electroliza unei soluții apoase, conținînd o sare de nichel și ioni de hidrogen, acesta din urmă se va depune la catod înaintea nichelului, ceea ce constituie o dificultate pentru obținerea de depuneri galvanice de bună calitate. Experiența arată, într-adevăr, că *p*H-ul soluției de electrolit are o

Scanned with OKEN Scanner

influență deosebit de importantă asupra proprietăților chimice și mecanice ale depunerilor catodice de nichel. S-a constatat, astfel, că stratul de nichel depus prin electroliză, din soluții cu un *p*H mai mare decît 6,5, este foarte fragil, neaderent și de culoare închisă, în timp ce nichelul depus din soluții cu un *p*H mai mic decît 4,5 este foarte strălucitor, însă, de asemenea, este foarte fragil. *p*H-ul optim depinde, desigur, și de compoziția electrolitului, de temperatură, de densitatea de curent catodic, însă, în general, oscilează între 5,4 și 6,3, în majoritatea băilor obișnuite. În scopuri anumite, pentru numeroase băi de nichelare se folosesc valori ale *p*H-ului mai mici [16].

La unele băi de nichelare, cu densități de curent foarte mari, se folosește un electrolit de sare de nichel, la care se adaugă un oxidant puternic, de exemplu acid azotic sau azotat de nichel, care distrug bulele de hidrogen formate pe catod. Concentrația agentului oxidant este foarte importantă pentru proprietățile mecanice ale depunerii. În aceste băi, *p*H-ul influențează foarte puțin randamentul de curent catodic, dar pentru a obține depuneri aderente și puțin fragile, el trebuie menținut la valori cuprinse riguros între 4,8 și 5,7. Prezența oxidanților în aceste băi limitează foarte mult metodele de măsurare a *p*H-ului. Electrodul de sticlă este singurul care poate fi folosit cu rezultate bune.

Valoarea *p*H-ului soluției de electrolit în băile de nichelare poate să varieze foarte mult. Dacă baia este folosită mult, se constată o variație importantă a *p*H-ului, chiar în timp de cîteva ore. De aceea este necesară o corectare a *p*H-ului soluției, prin adăugare de acid sulfuric sau de hidroxid de sodiu. Această corectare este controlată, însă, prin măsurarea *p*H-ului.

Dacă secția de galvanizare sau de rafinare nu este dotată cu aparate speciale, cea mai simplă metodă de măsurare a *p*H-ului este metoda colorimetrică. Se recomandă, în acest scop, folosirea indicatorului brom-benzen. Pentru aceasta se iau într-o eprubetă 5 ml de soluție de electrolit și se adaugă cu pipeta o picătură de indicator, fără a agita lichidul. Stratul de deasupra al electrolitului se colorează în albastru închis, dacă *p*H-ul este mai mare decît circa 6, în roșu-rubiniu, dacă *p*H-ul este cuprins între 5 și 6, și în galben, dacă *p*H-ul este mai mic decît 5. Se înțelege că o astfel de măsurare este numai aproximativă.

Dacă din soluția de electrolit lipsesc agenții oxidanți, *p*H-ul poate fi măsurat cu precizie, folosind un electrod de chinhidronă.

În secțiile moderne de galvanizare, fiecare baie este prevăzută cu o celulă de imersie, care include un electrod de sticlă și un electrod de calomel, legată la un *p*H-metru electronic, care indică cu precizie *p*H-ul soluției de electrolit. Adeseori, un singur *p*H-metru deservește un număr mare de băi, fiecare prevăzută cu o celulă de măsurare. Aceste celule sînt conectate pe rînd la *p*H-metru, cu ajutorul unui comutator cu mai multe contacte.

Funcționarea în bune condiții a băilor de nichelare necesită, uneori, și îndepărtarea impurităților provenite de la anod sau de la piesele care se nichelează. Printre aceste impurități se menționează fierul, cuprul și, adeseori, zincul [17].

Pentru îndepărtarea fierului se acidulează soluția de electrolit pînă la *p*H=3,5···4,0, se încălzește la circa 70°C și se adaugă apă oxigenată, care oxidează fierul bivalent la fier trivalent (oxidarea se poate face și barbotînd aer în baie, timp de cîteva ore). Fierul triva-

Scanned with OKEN Scanner

lent este apoi precipitat sub formă de $Fe(OH)_3$, prin adăugare de NaOH pînă la pH=6. După filtrare, electrolitul se acidulează pînă la pH-ul necesar bunei funcţionări a băii.

Pentru îndepărtarea zincului şi a cuprului se adaugă în soluţia de electrolit carbonat de calciu sau hidroxid de calciu, pînă la pH=6,3, iar precipitatul format se separă prin decantare.

Cînd în baia de nichelare apare fenomenul de pitting, se acidulează electrolitul la pH 3,5 şi se adaugă, sub agitare, apă oxigenată, după care se agită electrolitul timp de 1 oră. La urmă se adaugă NaOH, pînă la pH-ul indicat pentru baia respectivă.

b. *Depuneri de cupru.* Băile pentru depunerea electrolitică a cuprului sînt întîlnite în majoritatea secţiilor de galvanizare, cum şi în secţiile de rafinare a acestui metal.

pH-ul soluţiilor de electrolit în băile de cuprare are un rol deosebit de important, el influenţînd proprietăţile mecanice ale depunerii, aderenţa, conductibilitatea electrică, culoarea etc.

Aderenţa depunerii de cupru este influenţată de pH-ul electrolitului, îndeosebi cînd suportul este de fier sau de oţel. Astfel, în toate băile acide, cuprul depus nu este aderent la aceste suporturi. Depuneri perfect aderente se pot obţine numai în băile de cuprare alcaline. Această influenţă a pH-ului este dezavantajoasă, dacă se ţine seamă că băile acide de cuprare (băi de sulfat, de fluoborat, de fenol-sulfonat etc.) pot să fie folosite la densităţi de curent catodic cu mult mai mari, în comparaţie cu băile alcaline (băi cianurice, băi de amine organice etc.).

Aciditatea băilor de cuprare are o influenţă importantă şi asupra densităţii maxime de curent catodic, la care baia poate da depuneri de bună calitate, cum şi, de asemenea, asupra randamentului de curent catodic şi anodic. În fig. 7.13 este reprezentată, de exemplu, variaţia randamentului de curent catodic în funcţie de concentraţia acidului liber, pentru baia de cuprare de fenol-sulfonat de cupru — acid fenol-sulfonic liber [18].

Datorită diferenţelor dintre randamentele de curent catodic şi anodic în băile de cuprare, care duc la modificarea concentraţiei

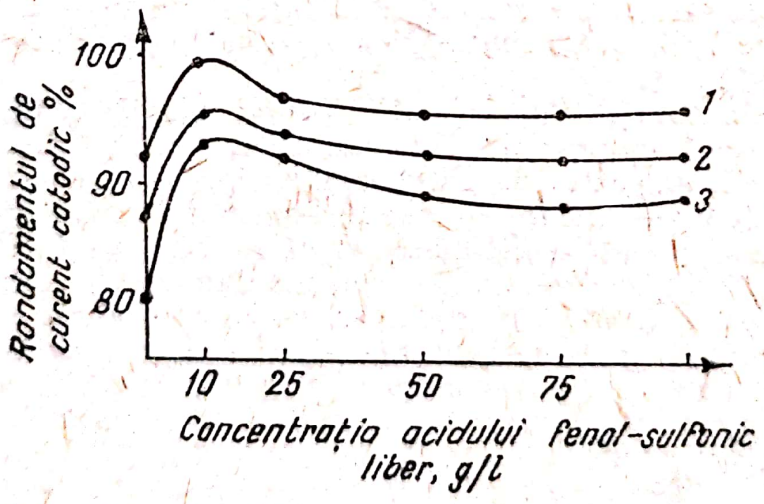


Fig. 7.13. Variaţia randamentului de curent catodic în funcţie de concentraţia acidului liber în baia de fenol-sulfonat de cupru — acid fenol - sulfonic liber:
1 — la 5 A/dm²; *2* — la 10 A/dm²; *3* — la 20 A/dm².

Scanned with OKEN Scanner

ionilor de cupru, are loc şi o variaţie a *p*H-ului soluţiei de electrolit. Se impune, deci, şi în acest caz, un control permanent al *p*H-ului şi o reglare a acestuia în soluţia de electrolit.

Cea mai adecvată metodă de măsurare a *p*H-ului în aceste soluţii este aceea în care se foloseşte o celulă electrolitică cu electrod de sticlă.

Probleme analoge celor discutate la băile de nichelare şi de cuprare se pun şi în cazul tuturor celorlalte băi galvanice. Fără excepţie, controlul şi reglarea *p*H-ului sînt necesare, în aceste băi, atît pentru a asigura calitatea depunerii catodice, cît şi pentru a conduce procesul în condiţii economice avantajoase.

4. *p*H-ul în agricultură

Măsurarea *p*H-ului solurilor este adeseori foarte utilă în practica şi în cercetările agrochimice.

Se recomandă următorul procedeu de măsurare a *p*H-ului în soluri, folosind electrodul de sticlă: Se introduc 25 g sol într-un pahar de 50 ml, se adaugă apă distilată pentru a da solului conţinutul său normal de apă (dacă solul este uscat), se agită paharul pentru ca solul să se aşeze pe fundul lui într-un strat compact şi se introduc

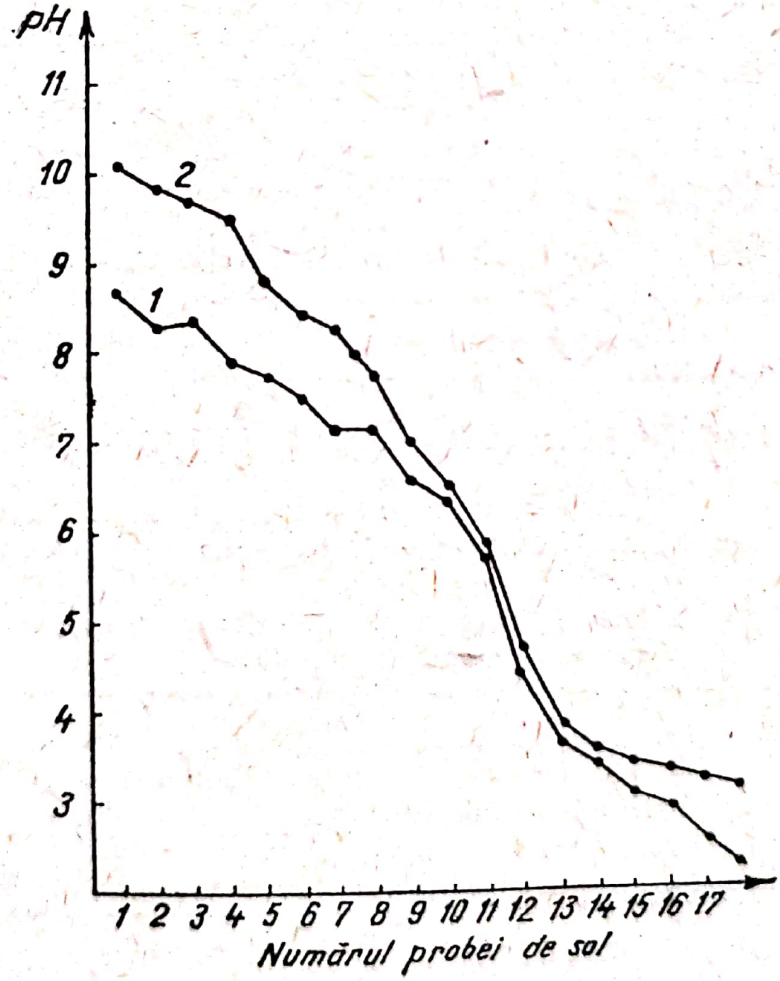


Fig. 7.14. Valorile *p*H-ului unor probe de soluri, măsurate la umidităţi diferite.

Scanned with OKEN Scanner

electrozii (electrodul de sticlă şi electrodul de calomel). Se recomandă utilizarea unui electrod de sticlă rezistent, în formă de lance. Se execută apoi măsurarea *p*H-ului cu ajutorul unui *p*H-metru electronic.

Uneori, conţinutul mic de apă al solului face dificilă măsurarea *p*H-ului. Pentru a evita acest inconvenient se poate adăuga o cantitate de apă distilată care, deşi depăşeşte conţinutul normal în apă al solului, nu influenţează decît în mică măsură valoarea *p*H-ului acestuia.

În fig. 7.14 sînt date valorile *p*H-ului unui număr mare de probe de soluri, măsurate întîi la umiditate normală (curba *2*) şi, apoi, după adăugarea de apă distilată în greutate de zece ori mai mare decît greutatea solului analizat (curba *1*).

Se observă că, între *p*H 6,5 şi 3,5, nu sînt diferenţe mari între valorile măsurate în cele două moduri, însă la un *p*H mai mare decît 6,5 sau mai mic decît 3,5, diferenţele pot ajunge pînă la o unitate de *p*H. Adeseori nu este, însă, necesară o umezire atît de mare a solului şi, deci, în acest caz, diferenţele vor fi mai mici.

Uscarea solului după luarea probei din cîmp şi umectarea ei în laborator nu are decît o influenţă neînsemnată asupra valorii *p*H-ului acestuia.

Folosirea electrodului de chinhidronă este mai puţin indicată pentru măsurarea *p*H-ului solurilor, mai ales dacă acestea conţin oxizi de mangan. În general se constată atît o modificare a *p*H-ului, prin adăugarea de chinhidronă, cît şi o variaţie a acestuia în timp.

În tabela 7.2 este dată, spre exemplificare, variaţia *p*H-ului în timp, măsurat cu un electrod de chinhidronă, pentru cîteva soluri al căror *p*H real, măsurat cu un electrod de sticlă este trecut în coloana a doua.

De asemenea, în tabela 7.3 se arată variaţia *p*H-ului măsurat cu un electrod de sticlă, pentru cîteva soluri, la adăugarea de chinhidronă.

Mărirea *p*H-ului unui sol care conţine oxizi de mangan, prin adăugare de chinhidronă, este atribuită reacţiei:

$$MnO_3Mn + C_6H_4(OH)_2 = 2MnO + C_6H_4O_2 + H_2O$$

De asemenea, electrodul de antimoniu nu poate fi folosit pentru analiza solurilor, dînd o eroare de circa 0,3—0,4 unităţi de *p*H.

Tabela 7.2. Variaţia în timp a *p*H-ului cîtorva soluri, măsurate cu un electrod de chinhidronă

Solul	*p*H					
	Măsurat cu un electrod de sticlă	Măsurat cu un electrod de chinhidronă după				
		15	30	60	300	900 s
1	5,88	5,85	5,95	6,12	6,82	6,84
2	5,56	5,74	6,42	6,89	6,73	6,47
3	6,46	6,50	7,13	6,73	6,17	5,80

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 7.3. Influenţa chinhidronei asupra *p*H-ului solurilor

Solul	*p*H-ul măsurat cu un electrod de sticlă	
	fără chinhidronă	cu chinhidronă
1	10,13	11,08
2	8,24	8,60
3	7,14	7,69
4	6,65	6,73
5	5,23	7,30

Singurul electrod care poate fi folosit, deci, pentru măsurarea *p*H-ului în soluri, este electrodul de sticlă.

În cazul folosirii electrodului de sticlă, pentru determinarea *p*H-ului soluţiilor de silicaţi, pot să apară o serie de dificultăţi experimentale. Astfel, acţiunea corosivă a silicaţilor, faţă de sticlă, poate să distrugă cu uşurinţă membrana electrodului. De aceea este necesar ca, imediat după folosire, electrodul de sticlă să fie spălat foarte bine cu apă caldă, pentru a îndepărta complet urmele de silicaţi. Uscarea electrodului după folosire, în soluţii de silicaţi, fără a fi spălat, duce la deteriorarea totală a acestuia. Folosit cu atenţie, un electrod de sticlă poate fi utilizat, la măsurări de *p*H în soluţii de silicaţi, timp de circa un an.

Pentru măsurarea *p*H-ului în soluri, direct pe cîmp, se fabrică astăzi *p*H-metre de buzunar. Astfel de aparate, a căror greutate nu depăşeşte 1 kg, sînt alimentate cu ajutorul bateriilor uscate şi sînt prevăzute cu sisteme de electrozi rezistenţi, care pot fi introduşi direct în sol, după o eventuală umezire a acestuia cu apă.

În acest capitol au fost arătate unele dintre aspectele măsurării *p*H-ului în instalaţiile industriale şi, de asemenea, au fost prezentate cîteva probleme specifice unor domenii de aplicare a *p*H-ului. Măsurările de *p*H sînt întîlnite, însă, în cele mai diferite ramuri industriale, în biochimie şi medicină, în analiza apelor etc. O descriere amplă a măsurărilor de *p*H în diferite domenii practice a fost făcută de Déribéré [19].

Bibliografie

1. Chaplin A. L., Applications of Industrial *p*H Control, Instruments publ. Co., Pittsburgh (1950).
2. Colver Nutting D., Instr. Pract. **8**, 50, 123, 327 (1954).
3. Farrington G. H., Fundamentals of Automatic Control, cap. 2, Wiley, New York (1951).
4. Bates R. G., Chimia **14**, 111 (1960).
5. Gauchat C. L., Dechema-Monographien **35**, 125 (1959).
6. Vickers A. E. J., Sugden, J. A., Bell, R. A., Chem. and Ind. **51**, 545 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

7. Morton C., J. Chem. Soc. 2469 (1932).
8. Longsworth L. G., MacInnes, D. A., J. Bact., **29**, 295 (1935).
9. Müller F., Dürichen W., Z. Elektrochem, **12**, 730 (1936).
10. Schwabe K., Z. Elektrochem **42**, 152 (1937).
11. Sutherland J. W., Pulp and Paper Magazin of Canada (1932).
12. Hagglund E., Johnson, T., Pappers o. Travarudidskr. Finland. **7**, 282 (1934).
13. Gavoret J., Ann. Chimie. **15**, 97 (1941).
14. Launer H. F., J. Research. Natl. Bur. Standards **22**, 553 (1939).
15. Blair J. S., Trans. Electrochem. Soc. **74**, 567 (1938).
16. Ямпольский А. М., Меднение и никелирование, Москва, 1958.
17. Ямпольский А. М., Современная техналогия никелирования, Ленинград, 1950.
18. Popa Gr., Luca C., Baiulescu Gh., Neue Hütte, Leipzig, **1**, 5 (1963).
19. Déribéré M., Les applications industrielles du *p*H, Paris, 1948.

Scanned with OKEN Scanner

8 *p*H-ul ca măsură a acidităţii mediilor neapoase şi parţial apoase

Problema măsurării şi interpretării acidităţii mediilor neapoase şi parţial apoase constituie un domeniu încă foarte puţin studiat. Acest fapt se datoreşte dificultăţilor mari, teoretice şi practice, întîmpinate în acest domeniu. Importanţa măsurării *p*H-ului în astfel de medii rezultă din larga utilizare a dizolvanţilor neapoşi în multiple domenii industriale (industria materialelor plastice, industria alimentară, industria foto-cinematografică etc.) şi în practica analitică.

Măsurarea şi compararea acidităţii mediilor neapoase şi parţial apoase constituie, desigur, o problemă mult mai complexă decît măsurarea *p*H-ului în medii apoase. Definit în mod riguros, *p*H-ul este limitat, de fapt, la soluţiile apoase diluate exprimînd o mărime legată de activitatea în soluţie a ionilor de hidroniu (OH_3^+). Pentru studiul scărilor de *p*H eventual utile, pentru alte medii decît apa, este necesar întîi să se prezinte semnificaţia noţiunilor de aciditate şi bazicitate în aceste medii şi, bineînţeles, rolul dizolvantului în fenomenele acid-bază.

A. Acizi şi baze în dizolvanţi neapoşi

În Cap. 2 au fost expuse diferitele concepţii referitoare la procesele acid-bază în soluţii apoase. Conform teoriei lui Arrhenius, neutralizarea unui acid cu o bază este considerată drept formare a apei şi a unei sări. Această concepţie a permis o comparare între tăria acizilor şi a bazelor, în măsura în care s-a putut determina produsul ionic al apei.

Practica de laborator a arătat, însă, că multe substanţe care, dizolvate în apă, nu pun în libertate cantităţi mari de ioni de hidrogen, pot fi totuşi titrate cu baze în dizolvanţi neapoşi. De asemenea, s-a stabilit că unii acizi, ca: acizii percloric, azotic, bromhidric, clorhidric, care sînt la fel de tari în soluţii apoase, prezintă o aciditate diferită în dizolvanţi neapoşi [1]. Experienţele au dovedit că bazicitatea şi constanta dielectrică a dizolvantului sînt principalii factori în manifestarea acidităţii.

Scanned with OKEN Scanner

Rolul dizolvantului în procesele acido-bazice a fost lămurit mai tîrziu şi prin lucrările lui Bronsted [2] şi Lowry [3]. Conform teoriei emise de aceşti autori, un acid este capabil să cedeze protoni, iar baza, să accepte protoni:

$$A \rightleftarrows B + H^+ \qquad (8.1)$$

fără să se admită, însă, o disociere spontană. La interacţiunea unui acid cu o bază are loc un transfer de protoni care se produce mai uşor la acizii şi la bazele tari decît la acizii şi la bazele slabe. Bronsted [4] a întrevăzut, de asemenea, încă din 1930, necesitatea practică a unei definiţii a acidităţii, independentă de natura dizolvantului, dar această problemă încă nu a avut o rezolvare deplină. Dificultatea constă în faptul că majoritatea dizolvanţilor sînt ei înşişi acizi sau baze. Din acest punct de vedere, dizolvanţii pot fi împărţiţi în:

— dizolvanţi *acizi* sau *protogeni*, care se comportă ca donori de protoni (de ex. acidul fluorhidric, acidul acetic glacial);

— dizolvanţi *bazici* sau *protofili*, care se comportă ca acceptori de protoni (de ex. eterul, amoniacul lichid);

— dizolvanţi *amfiprotici*, care se comportă atît ca donori cît şi ca acceptori de protoni (de ex. apa, alcoolul metilic, alcoolul etilic);

— dizolvanţi *aprotici*, care nu sînt nici acceptori nici donori de protoni (de ex. hidrocarburile).

Existenţa dizolvanţilor aprotici este pusă la îndoială de O'Brein [5], din cauza solubilităţii acidului clorhidric în benzen şi în alţi dizolvanţi similari, care se comportă, în acest caz, ca nişte baze.

Reacţii protolitice. Într-o soluţie apoasă, datorită proprietăţilor protofile ale dizolvantului, un acid slab va fi parţial disociat:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \qquad (8.2)$$

Se formează, deci, un acid H_3O^+ şi o bază A^-.

Amoniacul lichid, un dizolvant cu proprietăţi protofile accentuate, constituie un puternic ionizant pentru acizi:

$$HA + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + A^- \qquad (8.3)$$

De asemenea, în alcool, reacţia de disociere poate fi exprimată într-un mod similar:

$$HA + ROH \rightleftarrows ROH_2^+ + A^- \qquad (8.4)$$

Reacţiile (8.2), (8.3) şi (8.4) decurg într-un mod diferit, din cauza deosebirilor existente între bazicităţile celor trei dizolvanţi.

În prezenţa bazelor care manifestă o tendinţă mai pronunţată de a capta protoni, apa se comportă ca un acid:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (8.5)$$

Procesele în care are loc un transfer de protoni la care participă dizolvantul se numesc *reacţii protolitice*.

În toate aceste reacţii, protonii nu se pot găsi liber, ci ei sînt solvataţi cel puţin cu o moleculă de dizolvant. În soluţii apoase, existenţa ionului H_3O^+ este sigură, dar sînt dovezi care indică şi

Scanned with OKEN Scanner

prezența ionului dihidrat $H_5O_2^+$ și chiar a unor ioni cu un grad de hidratare mai mare [6, 7]. De aceea, denumirea de ioni de hidrogen este aplicată, în general, la protonul solvatat, indiferent de gradul de solvatare și de natura dizolvantului.

Din cele expuse rezultă că una și aceeași substanță dizolvată se poate disocia în grad diferit, în funcție de natura dizolvantului.

Tendința de disociere a unui acid sau a unei baze este legată de variația energiei la fixarea sau la cedarea protonului și, prin urmare, tăria unui acid sau a unei baze poate fi dedusă din valoarea constantelor de echilibru:

$$k_{HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}. \qquad (8.6)$$

În realitate nu pot fi determinate decît constantele de echilibru ale reacțiilor de tipul:

$$HA + B \rightleftarrows HB + A, \qquad (8.7)$$

în care HA sau B reprezintă molecula dizolvantului. Astfel:

$$K = \frac{a_{HB}\ a_A}{a_{HA}\ a_B} = \frac{k_{HA}}{k_{HB}}. \qquad (8.8)$$

Cu alte cuvinte, nu se poate determina decît tăria relativă a unui acid în raport cu baza sa conjugată, sau invers.

Teoria transferului de protoni nu explică, însă, excepția pe care o fac acizii tari de la legea acțiunii maselor. Acești acizi au, probabil, în soluție apoasă, aceeași tărie. Acest lucru se datorește atît caracterului puternic protofil al apei, cît și faptului că în soluție apoasă nu pot exista acizi mai tari decît ionul de hidroniu. Echilibrele protolitice sînt complet deplasate spre dreapta, în cazul acizilor tari. Acest fenomen a fost numit *efect de nivelare* al dizolvantului asupra acizilor tari.

Un efect de nivelare al dizolvantului se întîlnește și la bazele tari dizolvate în apă. În mod analog, în apă nu pot exista baze mai tari decît ionul OH^-; de aceea, la dizolvarea bazelor tari în acest dizolvant, echilibrele protolitice sînt complet deplasate spre dreapta.

S-a observat că, într-un dizolvat dat, perechile acid-bază se pot reduce numai la una dintre cele două forme, în funcție de constanta de disociere K în acest mediu. Dacă această constantă depășește o limită superioară, în soluție va exista numai forma acidă și, invers, în cazul unei limite inferioare, va exista numai forma bazică. Este tocmai cazul acizilor și al bazelor tari. Acizii și bazele de tărie mijlocie sau slabă pot exista în soluție sub ambele forme. Evident, dizolvanții amfiprotici, care pot îndeplini rolul atît de acid cît și de bază față de perechea acid-bază a substanței dizolvate, determină implicit cele două limite ale constantei de disociere K despre care s-a vorbit. Aceste limite depind, desigur, de *produsul ionic al dizolvantului* sau *constanta de autoprotoliză*. Astfel, în apă, domeniul de existență al echilibrelor protolitice este cuprins între 0 și 14 unități de pH (constanta de autoprotoliză a apei $K_{H_2O} = 10^{-14}$). În alcool metilic, acest domeniu este cuprins între 0 și 16 (constanta de autoprotoliză $K_{CH_3OH} = 10^{-16}$).

Acizii tari, dizolvați în lichide cu un caracter protofil slab, cum este acidul acetic glacial, prezintă tării diferite și, totodată, mai mari decît în soluții apoase, în care nu pot exista, așa cum s-a arătat, acizi mai tari decît H_3O^+. Astfel de dizolvanți au fost numiți *de diferențiere*. Se poate calcula că, în acid acetic glacial, acidul clorhidric este de nouă ori mai tare decît acidul azotic, iar acidul percloric, de 400 de ori.

Făcînd abstracție de natura dizolvantului se poate afirma că, datorită diferențierilor în structura chimică, unii acizi leagă mai puternic protonii decît alții și, prin urmare, tăriile absolute ale acizilor diferă foarte mult. Dacă ar fi posibilă determinarea exactă a activității protonilor în soluțiile acestor acizi în dizolvanți indiferenți, este probabil că diferențele de tărie să se manifeste direct. Evident, în lumina teoriei transferului de protoni nu se poate vorbi însă, de „aciditate", „bazicitate" și „neutralitate", decît în cazul dizolvanților amfiprotici. Aciditatea și bazicitatea în acești dizolvanți pot fi exprimate prin aciditatea acidului dizolvant și a bazei dizolvant (acidul format prin fixarea unui proton la molecula dizolvantului și baza formată prin eliminarea unui proton din aceeași moleculă). Soluțiile în dizolvanți aprotici nu pot fi, deci, nici acide și nici bazice în acest sens.

B. Măsurarea *p*H-ului în soluții neapoase și parțial apoase. Scări de *p*H

La măsurări *p*H în medii neapoase sau parțial apoase, tendința cercetătorului este de a folosi în acest scop metoda potențiometrică curentă, care necesită utilizarea unei celule formate dintr-un electrod introdus în soluția de măsurat în raport cu un electrod de referință uzual (exemplu: Hg | Hg_2Cl_2 | KCl (soluție saturată).

În mod curent se măsoară tensiunea electromotoare a următoarelor două celule:

electrod de sticlă	soluție tampon etalon apoasă ‖	KCl soluție saturată	Hg_2Cl_2	Hg	(8.9)

și

electrod de sticlă	soluție neapoasă ‖	KCl soluție saturată	Hg_2Cl_2	Hg	(8.10)

celula (8.9) servind la etalonarea *p*H-metrului. Se pune întrebarea: ce semnificație poate avea *p*H-ul măsurat în acest fel? Se observă că, la joncțiunea soluției neapoasă sau parțial apoasă — soluție de KCl saturată în apă, pe lîngă potențialul de difuziune obișnuit apare și un *potențial de lichid*. Există o diferențiere netă între aceste două potențiale. În timp ce primul se datorește unui proces ireversibil de difuziune, potențialul de lichid este cauzat de echilibrul de repartiție care se stabilește la interfața celor două faze, formînd un strat dublu electric. Este vorba, deci, în acest din urmă caz, de un potențial de echilibru.

Dacă potențialul de difuziune al celulei (8.9) poate fi micșorat în mod adecvat, la celula (8.10) potențialul de lichid nu se poate

Scanned with OKEN Scanner

îndepărta sub nici o formă. Mai mult decît atît, potenţialele de lichid pot atinge valori foarte mari şi, totodată, calcularea lor este posibilă numai în cazuri excepţionale. Rezultă că pH-ul soluţiilor neapoase sau parţial apoase nu poate fi obţinut pe calea comparării nemijlocite a potenţialelor electrozilor indicatori în soluţii apoase şi în soluţii neapoase sau parţial apoase şi deci pH-metrul etalonat cu soluţii standard apoase nu poate indica valoarea reală a pH-ului soluţiilor în alte medii.

Unii cercetători [8] susţin, totuşi, posibilitatea utilizării unui pH-metru etalonat cu soluţii tampon apoase pentru determinarea pH-ului soluţiilor neapoase în cazurile speciale în care se cunosc potenţialele de lichid corespunzătoare. Ca exemplu se dau măsurări de potenţiale de lichid în cazul soluţiilor tampon oxalat acid de amoniu 0,01 m + acid oxalic 0,01 m şi succinat acid de amoniu 0,01 m + acid succinic 0,01 m în soluţii metanol-apă. În acest scop se utilizează celule de forma:

$$(\mathrm{Pt})\ \mathrm{H_2}\ \Big|\ \begin{matrix}\text{soluţie tampon}\\ \text{în metanol-apă}\end{matrix}\ \Big\|\ \begin{matrix}\text{KCl soluţie}\\ \text{apoasă}\\ \text{saturată}\end{matrix}\ \Big|\ \begin{matrix}\text{electrod de}\\ \text{referinţă}\end{matrix}\ \Big| \qquad (8.11)$$

cu ajutorul cărora se determină potenţialele de lichid (e_l^*) cu relaţia:

$$e_l^* = E' - e^\circ - 0{,}05916\ p\mathrm{H}^*, \qquad (8.12)$$

în care E' reprezintă tensiunea electromotoare a celulei (8.11), e° este potenţialul standard al electrodului de referinţă

$$\mathrm{Ag}\ |\ \mathrm{AgCl}\ |\ \mathrm{KCl\ (saturat)\ sau\ Hg}\ |\ \mathrm{Hg_2Cl_2}\ |\ \mathrm{KCl\ (saturat)} \qquad (8.13),$$

iar pH* reprezintă valoarea pH-ului soluţiei tampon în amestecul metanol-apă determinate anterior [9, 10], utilizînd metoda lui Bates [11]. În fig. 8.1 este reprezentată o celulă electrolitică utilizată în acest scop. În vasul *1* se află electrodul de referinţă, iar în vasul *2*, electrodul de hidrogen. Soluţia tampon în metanol-apă se găseşte în vasele *2* şi *3*. Joncţiunea celor două lichide soluţie tampon în metanol-apă şi soluţie saturată de KCl se face la capătul punţii electrolitice *4*.

Valorile experimentale obţinute pentru diferite amestecuri metanol-apă sînt indicate în tabela 8.1, în care potenţialele de lichid sînt trecute în ultima coloană.

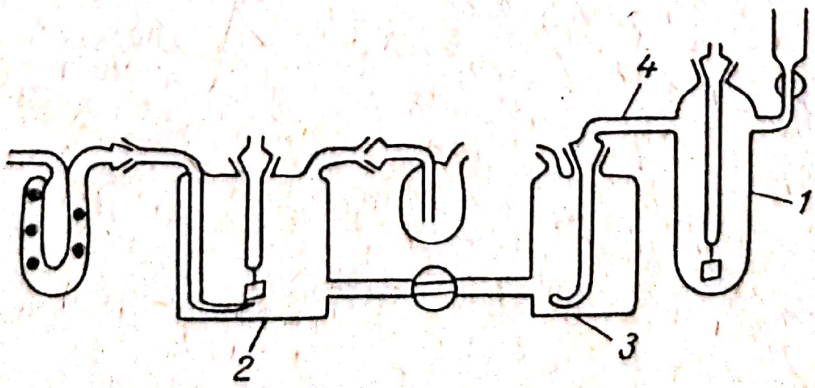


Fig. 8.1. Celulă pentru măsurarea potenţialului de lichid, după Ligny [8].

Scanned with OKEN Scanner

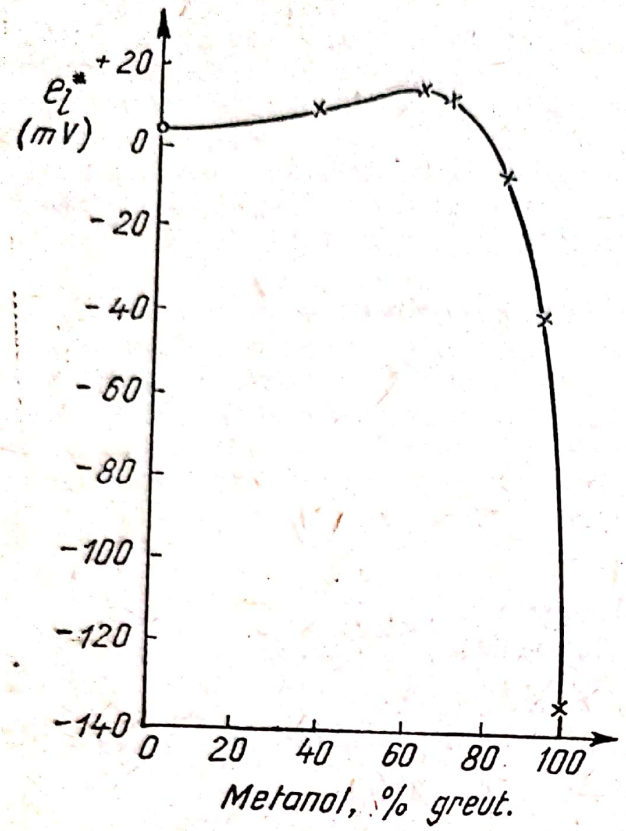


Fig. 8.2. Variaţia potenţialului e^* dintre soluţia tampon în metanol apă şi soluţie apoasă saturată de clorură de potasiu, în funcţie de conţinutul în alcool al soluţiei tampon.

În graficul din fig. 8.2 se reprezintă variaţia potenţialului de lichid între soluţiile standard în metanol-apă şi soluţia saturată de clorură de potasiu în funcţie de procentul de metanol. O dată cunoscut potenţialul de lichid, se poate calcula ΔpH* (diferenţa dintre pH-ul citit la aparat şi valoarea lui reală), cu relaţia:

$$\Delta p\text{H}^* = \frac{e_l^*(\text{metanol-apă}) - e_j\,(\text{apă})}{0{,}05916}, \qquad (8.14)$$

în care e_l^* reprezintă potenţialul global care apare la joncţiunea lichid-lichid, deci suma potenţialelor de difuziune şi de lichid, iar e_j reprezintă potenţialul de difuziune la joncţiunea lichid-lichid în soluţia apoasă.

Pentru soluţii în metanol 50%, ΔpH* are valoarea de 0,1 unităţi pH*, pentru ca la concentraţii mai mari în alcool această diferenţă să ajungă la cîteva unităţi pH*

Tabela 8.1. Potenţialul la joncţiunea dintre soluţiile tampon etalon de oxalat şi succinat în amestecuri metanol-apă şi soluţia apoasă de KCl saturată

Substanţa tampon	Conţinutul în metanol %	Potenţialul de lichid $e°$, V
Oxalat	0	0,0046
Oxalat	39,13	0,0091
Oxalat	70,00	0,0114
Oxalat	84,20	−0,0090
Oxalat	84,21	−0,0082
Oxalat	94,20	−0,0435
Oxalat	100	−0,1338
Succinat	0	0,0041
Succinat	43,31	0,0083
Succinat	64,20	0,0132
Succinat	84,10	−0,0091
Succinat	84,20	−0,0086
Succinat	94,19	−0,0485
Succinat	100	−0,1329

Scanned with OKEN Scanner

Datele lui Ligny au fost utilizate de Popa, Luca și Iosif [12] într-o serie de determinări ale constantei de hidroliză a ionului Fe^{3+} în soluție metanol-apă.

O altă cale de rezolvare a problemei ar fi să se determine *p*H-ul soluțiilor neapoase sau parțial apoase cu ajutorul *p*H-metrelor etalonate cu soluții tampon standard în același dizolvant. Această metodă poate fi considerată utilă în măsura în care potențialele de difuziune și potențialele de lichid pot fi menținute constante în celulele:

(Pt) H_2 (sau sticlă)	soluție etalon în dizolvant neapos *S*	KCl (soluție apoasă saturată)	electrod de referință	(8.15)

(Pt) H_2 (sau sticlă)	soluție *X* în dizolvant neapos *S*	KCl (soluție apoasă saturată)	electrod de referință	(8.16)

Pentru cazurile nefavorabile în care joncțiunea soluție neapoasă-soluție apoasă nu prezintă o structură stabilă, se pot utiliza celule de forma:

(Pt) H_2 (sau sticlă)	soluție etalon în dizolvant neapos *S*	soluție *X* în dizolvant neapos *S*	H_2(Pt) (sau sticlă)	(8.17)

care elimină potențialul de lichid. Este foarte posibil, însă, ca în celula (8.17) să aibă un rol important potențialul de difuziune.

Rezolvarea problemei pe cea de-a doua cale necesită, desigur, cunoașterea valorilor *p*H pentru numeroase soluții tampon etalon în medii neapoase. O dată cunoscute aceste etaloane, măsurarea *p*H-ului în soluții neapoase nu diferă principial de măsurările în soluții apoase.

Mărimea *p*H-ului determinată electrometric reprezintă, de fapt, cologaritmul zecimal al produsului dintre concentrația ionului lioniu[1]) și coeficientul de activitate al acestui ion:

$$pH^* = -\lg mf^* = -\lg a^*, \qquad (8.18)$$

în care semnul * se referă la soluții neapoase. Evident, coeficientul de activitate *f* este raportat la soluția de diluție infinită în dizolvantul dat.

Trecînd de la măsurările în apă la cele în dizolvanți neapoși, se trece, de fapt, de la determinarea activității unui ion — ionul de hidroniu — la activitatea unui alt ion — ionul de lioniu. Într-adevăr, în apă, purtători ai proprietăților acide sînt ionii H_3O^+. Astfel, cînd ne referim la o soluție apoasă cu *p*H = 3, înseamnă că activitatea ionilor H_3O^+ este egală cu 10^{-3} m. Într-o soluție metanolică, de exemplu, purtători ai proprietăților acide sînt ionii $CH_3{-}OH_2^+$ (ioni de metoxoniu); în amoniac lichid, purtători ai proprietăților acide sînt ionii NH_4^+ (ioni de amoniu) etc. Există deci o diferențiere fundamentală între proprietățile acide sau bazice ale unei substanțe în dizolvanți diferiți. Așa cum s-a arătat la începutul

---

[1]) Analog ionului hidroniu, însă provenit nu de la apă, ci de la un dizolvant neapos.

Scanned with OKEN Scanner

acestui capitol, proprietăţile acide ale ionilor de lioniu sînt strîns legate de proprietăţile acido-bazice ale dizolvantului. Din această cauză diferă însăşi întinderea scării de pH care este determinată de constanta de autoprotoliză a dizolvantului. Astfel, scara de pH la soluţiile apoase este cuprinsă între 0 şi 14 unităţi, iar pentru o serie de alcooli, ea este cuprinsă între 0 şi 16 (pentru alcool metilic), 0 şi 18,6 (pentru alcool etilic), 0 şi 19,2 (pentru alcool propilic), 0 şi 20,5 (pentru alcool izopropilic) etc.

Ţinînd seamă de considerentele expuse şi de faptul că valorile $p\mathrm{H}_K$, obţinute prin metodele convenţionale în care se utilizează celulele (8.9) şi (8.10) sau (8.15) şi (8.16), nu au o semnificaţie fizică univocă (v. Cap. 2), nu se poate prevedea dacă, de exemplu, un $p\mathrm{H}_K=5$ măsurat într-un dizolvant S va corespunde la aceeaşi aciditate pe care o are o soluţie apoasă cu acelaşi $p\mathrm{H}_K$. Din acest punct de vedere, mărimea termodinamică $pt\mathrm{H}$ este mai adecvată pentru a da un răspuns problemei. Dacă se determină tensiunea electromotoare a elementului fără transport:

$$(\mathrm{Pt})\mathrm{H}_2 \mid \mathrm{HCl} \mid \mathrm{Hg_2Cl_2}(s) \mid \mathrm{Hg} \qquad (8.19)$$

întîi în soluţie apoasă de acid clorhidric şi apoi în soluţie neapoasă a aceluiaşi acid, se obţin valori diferite, chiar dacă disocierea este completă în ambele soluţii. Se obţin două valori ale pH-ului, deci două activităţi medii ale acidului clorhidric în cei doi dizolvanţi.

Aciditatea este ea însăşi o valoare relativă, fiind exprimată în legătură cu o stare de referinţă pentru care tensiunea electromotoare a elementului (8.19) devine egală cu tensiunea electromotoare standard a aceleiaşi celule, adică starea în care $a_\pm=1$. În cazul studiat se poate alege drept stare de referinţă soluţia apoasă în care $a_\pm=1$ sau soluţia în dizolvantul neapos S în care, de asemenea, $a_\pm=1$. În primul caz se va folosi în calcul tensiunea electromotoare standard în soluţie apoasă, obţinîndu-se valoarea $pt\mathrm{H}'_S$, iar în al doilea caz, tensiunea electromotoare standard în soluţia dizolvantului neapos S, obţinîndu-se valoarea $pt\mathrm{H}_S$. Cele două tensiuni electromotoare standard fiind diferite, $pt\mathrm{H}'_S$ va fi, de asemenea, diferit de $pt\mathrm{H}_S$. Ele diferă cu aşa-numitul *efect primar de mediu* [13], corespunzător variaţiei entalpiei libere la trecerea unui mol de acid clorhidric din soluţia apoasă cu $a_\pm=1$ în soluţie neapoasă S cu $a_\pm=1$. Cu cît această cantitate de energie este mai mare, cu atît şi diferenţa dintre valorile $pt\mathrm{H}'_S$ şi $pt\mathrm{H}_S$ este mai mare. Dacă într-o soluţie apoasă de acid clorhidric apa este înlocuită

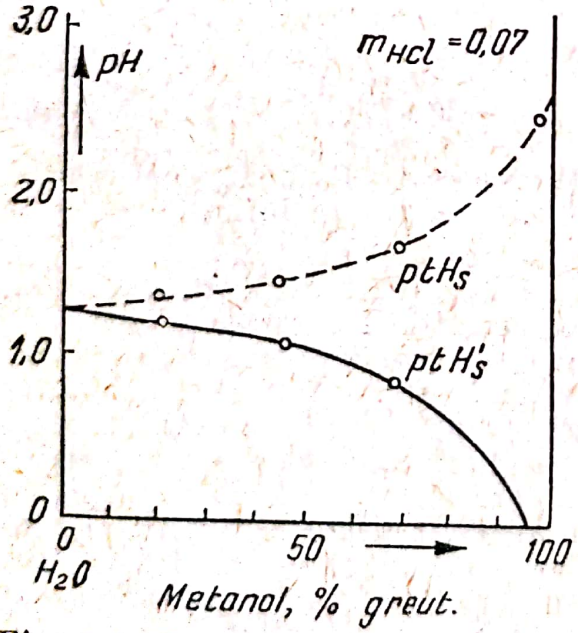


Fig. 8.3. Variaţia valorilor $pt\mathrm{H}_S$ şi $pt\mathrm{H}'_S$ pentru soluţia de HCl 0,07 m în funcţie de conţinutul procentual în metanol.

Scanned with OKEN Scanner

treptat cu cantităţi crescînde dintr-un dizolvant neapos S, se constată o mărire importantă a efectului de mediu şi diferenţa $ptH_S - ptH'_S$ se măreşte corespunzător. În fig. 8.3 se reprezintă variaţia valorilor ptH_S şi ptH'_S în funcţie de conţinutul procentual în metanol pentru soluţia de HCl 0,07 m [14]. Variaţii asemănătoare au fost observate şi la soluţiile de acid clorhidric în amestecuri apă-etanol, apă-acetonă, apă-dioxan [15, 16, 17].

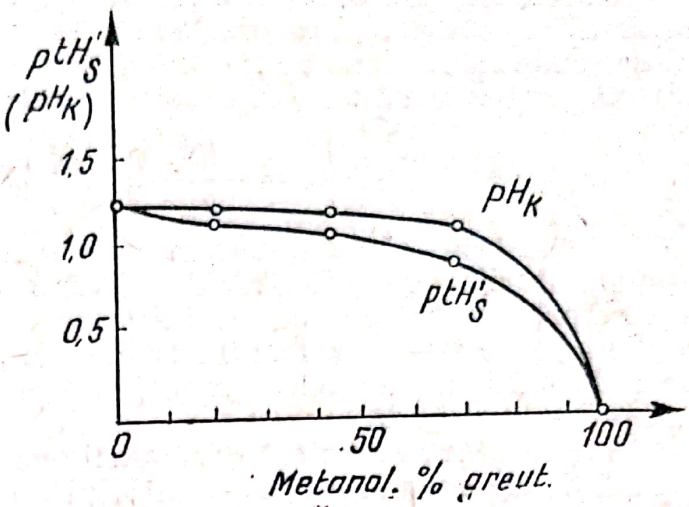


Fig. 8.4. Valorile pH_K şi ptH'_S pentru soluţia de HCl 0,07 m, în funcţie de conţinutul procentual în metanol.

Metoda în care se utilizează celula (8.19) nu poate fi extinsă la măsurări curente de pH, deoarece nu se cunosc în mod precis coeficienţii de activitate, decît în soluţiile pure de acid clorhidric. Prin urmare nu este cunoscută nici tensiunea electromotoare standard a celulei (8.19) decît în cazurile indicate. Rezultă de aici că în practică trebuie să se folosească tot metoda convenţională, în care se utilizează celule cu transport, deşi acestea prezintă inconvenientele menţionate mai sus.

Este interesantă comparaţia între valorile pH_K şi ptH'_S. Dacă se pleacă de la soluţii apoase cu o anumită compoziţie ionică şi se înlocuieşte treptat apa cu un dizolvant neapos S, se constată că valorile pH_K variază în acelaşi mod ca şi valorile ptH'_S, deşi între valorile absolute ale acestor două mărimi există adeseori diferenţe importante.

În fig. 8.4 sînt reprezentate valorile pH_K şi ptH'_S pentru soluţii de aceeaşi concentraţie în acid clorhidric (0,07 m), în funcţie de conţinutul procentual de metanol. Variaţii asemănătoare se obţin şi în alcool etilic, n-propilic etc.

Pentru a verifica dacă valoarea pH_K, care reprezintă o variaţie identică cu a valorii ptH'_S la modificarea compoziţiei dizolvantului, constituie o măsură reală a activităţii ionilor de hidrogen, Schwabe [14] a introdus o nouă metodă de control. Autorul utilizează în acest scop electrodul picător de mercur, cunoscînd faptul că potenţialul de semiundă din polarografie reprezintă o mărime cu semnificaţie termodinamică, corespunzînd, în primă aproximaţie, potenţialului termodinamic standard al procesului de reducere:

$$R + \nu H^+ + ne \rightleftharpoons RH_\nu^{(\nu-n)+} . \qquad (8.20)$$

Din această ecuaţie rezultă că potenţialul de semiundă $e_{1/2}$ se modifică o dată cu activitatea ionilor de hidrogen [18], conform relaţiei:

$$e_{1/2} = e^\circ + \frac{RT}{\mathfrak{F}} 2{,}3026 \lg a_{H^+} \qquad (8.21)$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezultă că, la o concentrație invariabilă a electrodului, prin înlocuirea treptată a apei cu dizolvantul neapos S, variația potențialului de semiundă trebuie să fie proporțională cu variația valorii pH_K. Această proporționalitate este dată de relația:

$$\Delta e_{1/2} = \frac{\nu RT}{n} \; 2{,}3026 \; \Delta pH_K. \qquad (8.22)$$

S-a constatat că relația (8.22) este satisfăcută în cazul utilizării depolarizatorilor reversibili. Valabilitatea ecuației (8.22) a fost dovedită și prin faptul că, la restabilirea valorii pH_K — măsurată în soluție neapoasă — la valoarea obținută în soluție apoasă, prin adăugarea de bază sau de acid, se obține o egalizare a valorilor potențialului de semiundă.

În tabela 8.2 se prezintă comparativ valorile pH măsurate experimental și cele calculate din potențialul de semiundă.

Tabela 8.2. Valorile pH_K (măsurate) și pH (calculate din $e_{1/2}$) pentru soluțiile tampon de acetat de litiu-acid acetic în amestecuri hidro-organice

pH-ul soluției tampon în apă	Dizolvantul organic % vol.	pH_K (măsurat)	pH (calculat din $e_{1/2}$)
	Acetonă		
	30	4,02	—
	40	4,31	4,15
	50	4,65	4,73
3,45	60	5,02	5,02
	70	5,48	5,40
	80	6,00	6,05
	90	6,73	7,00
	30	4,31	—
	40	4,65	4,51
	50	4,93	4,66
3,70	60	5,26	5,01
	70	5,73	5,47
	80	6,25	6,06
	90	6,85	7,14
	Dioxan		
	30	4,19	—
	40	4,56	4,45
	50	5,02	4,94
3,45	60	5,49	5,45
	70	6,01	5,97
	80	6,54	6,70
	30	4,51	—
	40	4,87	4,81
	50	5,24	5,14
3,70	60	5,71	5,55
	70	6,18	6,08
	80	6,68	6,92

Scanned with OKEN Scanner

Evident, problema concordanței între valorile pH_K și $e_{1/2}$ poate fi urmărită numai în cazul în care reducerea pe electrodul picător de mercur este reversibilă și în cazul unui adaos de dizolvant organic. Este necesar, de asemenea, ca dizolvantul organic să nu fie absorbit pe electrodul de mercur mai puternic decît depolarizatorul. Această condiție este îndeplinită, însă, numai la un număr mic de depolarizatori [19].

Este cunoscut faptul că valoarea *p*H-ului soluțiilor apoase poate fi determinată, cu ajutorul indicatorilor, prin relația:

$$paH = pK_{BH^+} + \lg \frac{a_B}{a_{BH^+}}, \tag{8.23}$$

în care a_B și a_{BH^+} reprezintă activitatea moleculelor neutre și acide ale indicatorului, iar *p*K este logaritmul cu semn schimbat al constantei de aciditate a indicatorului în soluția apoasă. În mod similar, dacă se utilizează un indicator la care forma acidă este o moleculă neutră, relația (8.23) devine:

$$paH = pK_{BH} + \lg \frac{a_{B^-}}{a_{BH}}. \tag{8.24}$$

Considerînd valoarea *pK* cunoscută, rămîne să se determine valoarea raportului a_{B^-}/a_{BH}. Metoda colorimetrică sau spectrofotometrică utilizată în acest sens dă, de fapt, indicații asupra raportului c_B/c_{BH}, putîndu-se calcula, astfel, funcția de aciditate a lui Hammett (v. Cap. 2):

$$H_0 = pK_{BH^+} + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}} \tag{8.25}$$

sau

$$H_- = pK_{BH} + \lg \frac{c_{B_-}}{c_{BH}}. \tag{8.26}$$

Hammet presupune invariabilă constanta de aciditate a indicatorului și propune utilizarea funcției de aciditate pentru măsurarea și compararea acidității în soluții neapoase. Desigur, propunerea lui Hammett nu corespunde, însă, realității. Chiar acceptînd această presupunere rămîne problematic dacă funcția lui reprezintă o măsură a acidității chiar în soluții apoase. Pentru ca raportul c_B/c_{BH^+}, de exemplu, să fie egal cu a_B/a_{BH^+}, trebuie ca raportul coeficienților de activitate f_B/f_{BH^+} să fie egal cu unitatea; acest lucru nu se poate întîmpla, însă, decît în soluții foarte diluate. Dacă se urmărește compararea valorii funcției de aciditate obținute în medii neapoase cu valorile obținute în medii apoase trebuie ca activitățile moleculelor B și BH^+ să fie raportate la soluții apoase de diluție infinită. În acest caz, pentru constanta de aciditate K_{BH^+}, referitor la un dizolvant *S*, se obține:

$$K_{BH^+} = a_{H^+_{(S)}} \frac{c_B f^*_B f^\circ_B}{c_{BH^+} f^*_{BH^+} f^\circ_{BH^+}}, \tag{8.27}$$

unde f_B^* și $f_{BH^+}^*$ sînt coeficienții de activitate ai moleculelor B și BH^+, raportați la soluția de diluție infinită în dizolvantul S, iar f_B° și $f_{BH^+}^\circ$ sînt factori de transformare ai coeficienților de activitate, raportați la soluția de diluție infinită în dizolvantul S, în coeficienți de activitate raportați la soluția de diluție infinită în apă. Acești factori au, deci, semnificația unor coeficienți de activitate în soluția infinit diluată în dizolvantul S, raportați la soluția infinit diluată în apă, și au fost denumiți *coeficienți unitari de activitate* [20] sau *coeficienți degenerați de activitate* [21].

Din relația (8.27) se obține:

$$pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+} = -\lg a_{H^+_{(S)}} \frac{c_B f_B^* f_B^\circ}{c_{BH^+} f_{BH^+}^* f_{BH^+}^\circ}. \qquad (8.28)$$

Combinînd relațiile (8.25) și (8.28) rezultă:

$$H_0 = -\lg a_{H^+_{(S)}} - \lg \frac{f_B^*}{f_{BH^+}^*} - \lg \frac{f_B^\circ}{f_{BH^+}^\circ}. \qquad (8.29)$$

Din relația (8.29) rezultă că funcția de aciditate H_0 nu poate fi egală cu activitatea ionilor de hidrogen în dizolvantul S, raportată la soluția apoasă de diluție infinită, decît dacă este satisfăcută relația:

$$-\lg\left(\frac{f_B^*}{f_{BH^+}^*}\right)\left(\frac{f_B^\circ}{f_{BH^+}^\circ}\right) = 0. \qquad (8.30)$$

Relația (8.30) nu este satisfăcută nici pentru soluții foarte diluate, deoarece, deși $f_B^*/f_{BH^+}^*$ poate deveni, în aceste condiții, practic egal cu 1, coeficienții degenerați de activitate nedepinzînd de concentrație, raportul $f_B^\circ/f_{BH^+}^\circ$ rămîne diferit de 1. În acest caz, relația (8.29) devine:

$$H_0 = -\lg a_{H^+_{(S)}} - \lg \frac{f_B^\circ}{f_{BH^+}^\circ}. \qquad (8.31)$$

Mărimea coeficienților f_B° și $f_{BH^+}^\circ$ este legată direct de energia de interacțiune dintre moleculele B sau ionul BH^+ cu dizolvantul S. Fiind vorba, pe de o parte, de o particulă neutră (B) și, pe de altă parte, de o particulă încărcată BH^+, nu se poate prevedea o influență egală a variației compoziției apă-dizolvant neapos S, asupra celor doi coeficienți degenerați de activitate. Această influență inegală a fost observată la unele perechi de particule de Ligny [22], și Popa, Luca și Magearu [23].

Pe de altă parte, în expresia funcției de aciditate a lui Hammett, constanta K_{BH^+}, exprimată prin relația:

$$K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} \qquad (8.32)$$

are o valoare definită numai în soluție apoasă. De fapt, relația (8.32) reprezintă aplicarea legii acțiunii maselor la reacția:

$$BH^+ + H_2O \rightleftarrows B + H_3O^+ \qquad (8.33)$$

Scanned with OKEN Scanner

considerînd activitatea apei egală cu unitatea. În soluţii în care apa este înlocuită parţial cu un dizolvant neapos, activitatea moleculelor de apă nu va mai fi egală cu unitatea şi, deci, K_{BH^+} trebuie înlocuit cu K'_{BH^+}, calculat cu relaţia:

$$pK'_{BH^+} = pK_{BH^+} + \lg a_{H_2O} \quad (8.34)$$

Valoarea constantei pK'_{BH^+} devine foarte mică la soluţii cu conţinut redus în apă, fapt care determină o scădere corespunzătoare a lui H_0.

Din consideraţii termodinamice, funcţia lui Hammett nu este deci o măsură convenabilă a acidităţii. Astfel, pe cînd variaţia valorilor $pt\mathrm{H}'_S$ la soluţiile de HCl se micşorează puternic o dată cu scăderea conţinutului în dizolvant neapos, funcţia lui Hammett trece printr-un maxim bine definit. În fig. 8.5 este reprezentată funcţia H_0 pentru acidul clorhidric (0,1 m) în soluţii apă-etanol, apă-dioxan şi apă-acetonă [24].

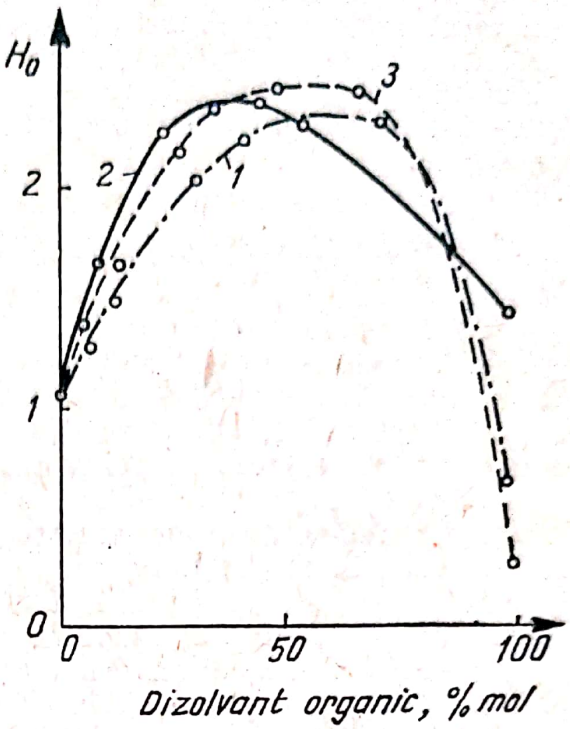


Fig. 8.5. Funcţia H_0 pentru HCl 0,1 m în diferite soluţii în funcţie de conţinutul în dizolvant organic (% mol):
1 — apă-etanol; *2* — apă-dioxan; *3* — apă-acetonă.

Din cele expuse mai sus rezultă că, dintre diferitele metode de măsurare a acidităţii, metodele potenţiometrice sînt cele care permit o comparaţie între aciditatea soluţiilor apoase şi a celor neapoase. Mărimile $pt\mathrm{H}'_S$ şi $p\mathrm{H}_K$ rămîn deci singurele care pot fi luate în consideraţie.

C. Utilizarea electrozilor indicatori în medii neapoase şi parţial apoase

1. Electrodul de hidrogen

Electrodul de hidrogen a fost utilizat, cu rezultate bune în medii neapoase sau parţial apoase, de numeroşi cercetători [20, 25]. Utilizarea electrodului de hidrogen în soluţii neapoase sau parţial apoase prezintă, totuşi, dezavantajul că stratul de negru de platină depus pe suportul de platină al electrodului poate cataliza reacţii de reducere a dizolvantului sub influenţa hidrogenului. Pentru a evita astfel de reacţii se recomandă utilizarea de electrozi cu volum mic de negru de platină. În acest fel se poate micşora atît grosimea cît şi suprafaţa stratului depus. Sînt utilizaţi, adeseori, electrozi al căror suport este format dintr-o placă de metal inert, care nu dizolvă hidrogenul (de

Scanned with OKEN Scanner

ex. aur), pe care se depune un strat foarte subțire de negru de platină [26, 27]. Electrozii cu negru de paladiu, depus pe suport de platină, prezintă o acțiune catalitică de reducere mult diminuată. Treadwell [28] utilizează, de asemenea, electrozi de negru de paladiu depus pe suport de aur.

2. Electrodul de chinhidronă

La folosirea electrodului de chinhidronă în soluții neapoase sau parțial apoase trebuie să se țină seamă de faptul că potențialul acestuia se modifică o dată cu înlocuirea dizolvantului. Aceste modificări sînt produse de influența dizolvantului asupra reacțiilor de oxido-reducere (5.11) și de disociere acidă a hidrochinonei (5.13) și (5.14).

Electrodul de chinhidronă a fost utilizat în mulți dizolvanți neapoși, ca: alcool, cetone, amestecurile acestora cu apa, acid formic, acid acetic, acizi grași, benzen, tetraclorură de carbon, diclor-etan, cloroform etc. Mai puțin a fost utilizat acest electrod în dizolvanți bazici, ca, de exemplu, amoniac lichid, piridină, etanol-amine etc.

O dată cu înlocuirea dizolvantului se modifică și solubilitatea chinhidronei, care poate să introducă o variație a *p*H-ului soluției. În tabela 8.3 sînt date solubilitățile chinhidronei în amestecuri apă-etanol.

În alți dizolvanți organici, solubilitatea chinhidronei este și mai mare. Pentru a evita dezavantajele produse de solubilizarea chinhidronei în dizolvanții neapoși se recomandă adăugarea unor cantități egale de substanță, atît în proba de măsurat, cît și în soluția standard, fără a satura aceste două soluții cu chinhidronă.

Hall și Conant [29] au utilizat un electrod de cloranil, care constă dintr-un amestec de tetraclor-hidrochinonă și tetraclor-chinonă. Electrodul de cloranil este adecvat pentru măsurări în acid acetic glacial și în amestecuri de apă-dioxan [30]. Tomicek și Heyrovský recomandă utilizarea acestui electrod în soluții acetice conținînd un exces de anhidridă acetică [31].

Celula utilizată pentru măsurarea *p*H-ului cu electrodul de cloranil în soluții acetice este de forma:

$$\mathrm{Pt}\,\Big|\,\begin{matrix}C_6Cl_4O_2\\C_6Cl_4(OH)_2\end{matrix}\ \text{(soluție acetică saturată)}\,\Big|\,\mathrm{HX}\ \text{(în acid acetic)}\,\Big\|_{1}\,\text{punte electrolitică}\,\Big\|_{2}\,\mathrm{KCl}\ \text{(soluție apoasă saturată)}\,\Big|\,Hg_2Cl_2\,\Big|\,\mathrm{Hg} \qquad (8.35)$$

Drept punte electrolitică se utilizează o soluție suprasaturată de clorură de litiu în acid acetic. Potențialele care apar la joncțiu-

Tabela 8.3. Solubilitatea chinhidronei în amestecuri apă-etanol, la 25°C

Dizolvantul	Solubilitatea chinhidronei mol/1 000 g dizolvant	Dizolvantul	Solubilitatea chinhidronei mol/1 000 g dizolvant
Apă	0,0187	Etanol 75%	0,105
Etanol 25%	0,0260	Etanol 100%	0,210
Etanol 50%	0,067		

Scanned with OKEN Scanner

nile 1 și 2, deși mari, rămîn practic constante la variația concentrației în substanța HX, fapt care determină ca celula (8.35) să poată fi utilizată cu rezultate bune. Aciditatea soluției în acid acetic, determinată cu celula (8.35), se calculează cu ajutorul relației:

$$pH = \frac{E + 0{,}566}{0{,}0591} \qquad (8.36)$$

în care 0,566 este o constantă determinată în mod empiric, iar E reprezintă forța electromotoare a celulei (8.35). Trebuie să se remarce, totuși, că mărimea pH astfel determinată reprezintă numai o unitate convențională, care nu corespunde exact activității protonice.

3. Electrodul de antimoniu

În literatura de specialitate se indică date asupra utilizării electrodului de antimoniu la titrările potențiometrice în dizolvanți neapoși. Izmailov și Pivnenko [20] au determinat potențialul electrodului de antimoniu în soluții etanol-apă, urmărind dependența acestuia de conținutul în etanol. Cercetările au fost efectuate prin compararea directă a potențialului electrodului de antimoniu cu cel al electrodului de hidrogen. Din rezultatele obținute se poate deduce domeniul de aplicabilitate a electrodului în soluții etanol-apă.

4. Electrodul de sticlă

În Cap. 5 s-a arătat că expresia potențialului electrodului de sticlă este dată de relația:

$$e = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg \frac{a_{H_1^+}}{a_{H_2^+}} + \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg \frac{p_1}{p_2}, \qquad (8.37)$$

în care $a_{H_1^+}$ este activitatea ionilor de hidrogen în soluția de măsurat, $a_{H_2^+}$ — activitatea ionilor de hidrogen în soluția din interiorul electrodului, iar p_1 și p_2 sînt presiunile de vapori ale apei în cele două soluții. Primul termen din partea a doua a relației (8.37) reprezintă tocmai ecuația electrodului de hidrogen și deci electrodul de sticlă dă aceleași indicații ca și acesta din urmă, în cazul în care raportul p_1/p_2 este egal cu unitatea. Acest lucru se constată, însă, numai la soluții apoase foarte diluate. Din considerentele expuse în Cap. 5, diferența obținută pentru valoarea e, indicată de electrodul de sticlă în comparație cu electrodul de hidrogen, se reduce la expresia:

$$e = \frac{2{,}3026\ RT}{\mathfrak{F}} \lg a_{H_2O} \qquad (8.38)$$

în care a_{H_2O} reprezintă activitatea apei în soluția de măsurat. Cum soluțiile apoase al căror pH se măsoară au, în general, tării ionice mici, a_{H_2O} poate fi considerată egală cu unitatea și indicațiile celor doi electrozi devin identice. În soluțiile parțial apoase, activitatea apei diferă mult de unitate și, prin urmare, electrodul de sticlă dă

Scanned with OKEN Scanner

indicații diferite de ale electrodului de hidrogen. Este vorba de așa-numita *eroare negativă* a electrodului de sticlă, întîlnită, de altfel, și la măsurările efectuate în soluții puternic acide sau cu tărie ionică mare. Ca și în cazul acestora din urmă, indicațiile electrodului de sticlă în medii parțial apoase pot fi corectate cu ajutorul relației (8.38), în cazul cînd se cunoaște activitatea apei în soluția cercetată. Din cele expuse rezultă că în medii cu conținut mare în dizolvant neapos și în medii anhidre electrodul de sticlă dă indicații eronate ale *p*H-ului.

Trecerea de la mediile apoase la cele neapoase sau parțial apoase aduce, de asemenea, o mărire a *erorilor alcaline* ale electrodului de sticlă, erori care apar la o alcalinitate mai mică decît în cazul soluțiilor apoase. Mărirea erorilor alcaline în medii neapoase se datorește modificării constantei echilibrului de schimb între ionii de hidrogen din soluție și ionii pozitivi din membrana de sticlă a electrodului. Domeniul de *p*H în care se poate utiliza electrodul de sticlă în medii neapoase este, deci, mai restrîns decît în apă. Prin alegerea unei sticle adecvate se pot construi, totuși, electrozi de sticlă care să funcționeze satisfăcător și în soluții alcaline neapoase.

Comparînd comportarea electrodului de sticlă cu a electrodului de hidrogen în medii hidro-organice, Morel și colaboratorii săi [32] au indicat o cale de substituire directă a celor doi electrozi în elementele fără joncțiune lichid-lichid. Autorii compară tensiunea electromotoare, la 25°C, a două celule de forma:

$$(Pt)H_2 \mid HCl(m), \text{ dizolvant neapos } S \mid AgCl \mid Ag \qquad (8.39)$$

și

$$\text{electrod de sticlă} \mid HCl(m) \mid \text{dizolvant neapos } S \mid AgCl \mid Ag \qquad (8.40)$$

Prin analogie cu expresia potențialului electrodului de hidrogen, potențialul electrodului de sticlă e_{St} poate fi scris sub forma:

$$e_{St} = e^{\circ}_{St} + K' \lg a_{H^+}, \qquad (8.41)$$

în care e°_{St} și K' sînt constante care se pot determina experimental. Tensiunile electromotoare ale celulelor electrochimice (8.39) și (8.40) pot fi exprimate prin relațiile:

$$E = e^{\circ} - e^{\circ}_{H} - K \lg a_{Cl^-} - K \lg a_{H^+} \qquad (8.42)$$

$$-E' = e^{\circ} - e^{\circ}_{St} - K \lg a_{Cl^-} - K' \lg a_{H^+} \qquad (8.43)$$

în care e° este potențialul standard al electrodului de clorură de argint. Din relațiile (8.42) și (8.43) se obține:

$$E = -E' + e^{\circ}_{St} + (K' - K) \lg a_{H^+}$$

Aproximația clasică a lui Guggenheim [33]:

$$a_{H^+} = a_{Cl^-} = a_{\pm HCl} \qquad (8.44)$$

permite calcularea lui $\lg a_{\pm HCl}$ plecînd de la valoarea lui E. Ținînd seamă de relația (8.43) se ajunge la expresia:

$$E = \frac{-2K}{K+K'} E' + \frac{2K}{K+K'} e^{\circ}_{St} - \frac{K-K'}{K+K'} e^{\circ}. \qquad (8.45)$$

Scanned with OKEN Scanner

Autorii citaţi constată că, pentru soluţiile studiate — apă-metanol, apă-etanol, apă-acetonă — între E şi E' există o relaţie liniară de forma:

$$E = aE' + b, \tag{8.46}$$

în care a şi b sînt două constante, dintre care $a \approx -1$. Identificînd termen cu termen relaţiile (8.45) şi (8.46), se obţine:

$$a = \frac{-2K}{K + K'} \approx -1. \tag{8.47}$$

Se presupune apoi $K' \approx K$, ceea ce implică, în acest caz, ca b şi e°_{St} să fie constante. Deşi potenţialul e'_{St} este constant pentru toate mediile, el nu poate caracteriza pe deplin electrodul de sticlă. Autorii citaţi preferă să determine tensiunea E' într-o soluţie de HCl, 0,1 m în mediul parţial apos studiat, pe care o notează cu $E_{0,1\ m}$ şi, cunoscînd valoarea lui E în soluţia de HCl 0,1 m în apă, care este egală cu 352,5 mV (la 25°C) [34—36], obţin relaţia:

$$352{,}5 = aE'_{0,1\ \mathrm{m}} + b. \tag{8.48}$$

Introducînd în această relaţie valoarea lui b din (8.46), se obţine:

$$\frac{E - 352{,}5}{E' - E'_{0,1\ \mathrm{m}}} = a, \tag{8.49}$$

care permite calcularea lui E în funcţie de E'. Relaţia (8.49) permite, de altfel, şi calcularea constantei a, care reprezintă tocmai panta dreptei $E = f(E' - E'_{0,1\ \mathrm{m}})$. Utilizînd metoda celor mai mici pătrate, autorii obţin pentru a valoarea $1{,}01 \pm 0{,}01$. O dată cunoscută valoarea lui a, relaţia (8.49) permite utilizarea ecuaţiei termodinamice a lui Nernst pentru calcularea tensiunii electromotoare a unei celule în care electrodul de hidrogen a fost înlocuit cu un electrod de sticlă. Eroarea acestei metode de calcul este de aproximativ **±1,5 mV.**

D. Utilizarea electrozilor de referinţă în medii neapoase şi parţial apoase

La măsurările obişnuite de *p*H în care se utilizează celule cu joncţiune lichid-lichid se folosesc, de fapt, electrozi de referinţă în medii apoase, urmînd ca potenţialele de lichid să fie pe cît posibil menţinute la valoare constantă. La măsurările exacte de *p*H sau la determinările de constante de echilibru în care se utilizează celule fără joncţiune lichid-lichid se folosesc, însă, electrozi de referinţă introduşi direct în medii neapoase.

1. Electrodul de argint-clorură de argint

Cel mai utilizat electrod de referinţă în medii neapoase sau parţial apoase este electrodul de argint-clorură de argint. Folosirea acestui electrod în medii neapoase sau parţial apoase a fost descrisă pe larg de MacInnes [37], de Harned şi Owen [38] şi de Milazzo şi Bombara [39].

Scanned with OKEN Scanner

Variația potențialului standard al electrodului de clorură de argint în funcție de constanta dielectrică și de conținutul în dizolvant neapos al amestecurilor hidro-organice a fost studiată detaliat de Feakins și French [40]. Diferențele dintre potențialele standard ale electrodului de clorură de argint în soluție apoasă, $e^{\circ}_{H_2O}$, și în dizolvantul neapos, e°_{S}, sînt atribuite diferenței energiei libere ΔG, conform relației:

$$\Delta G = \mathfrak{F}(e^{\circ}_{H_2O} - e^{\circ}_{S}) = -2RT \ln \frac{a_1}{a_2} = -2RT \ln \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}, \qquad (8.50)$$

în care a_1 și a_2 reprezintă activitatea acidului clorhidric în celulele:

1) (Pt)|H_2|HCl(soluție apoasă)|AgCl | Ag

2) (Pt) H_2 | HCl (soluție în dizolvant S) AgCl | Ag

iar f_1 și f_2 sînt coeficienții de activitate ionică în raport cu soluția apoasă la diluție infinită (c_1 și c_2 fiind concentrațiile). În condiții standard, evident $f_1 = 1$. La definirea potențialului standard, atracțiile interionice sînt eliminate luîndu-se în considerație numai interacțiunile ion-dizolvant. ΔG reprezintă, în acest caz, diferența energiilor de solvatare a acidului clorhidric în cei doi dizolvanți, raportate la condiții standard. Considerînd ionii ca sfere cu raza r_+ respectiv r_- într-un mediu electric uniform, Feakins și French regăsesc expresia lui Born:

$$-\Delta G = \mathfrak{F}[(e^{\circ}_{H_2O(N)} - e^{\circ}_{S(N)}] = \frac{ze^2}{2}\left[\frac{1}{D_S} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right]\left[\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-}\right] \qquad (8.51)$$

în care $e^{\circ}_{H_2O(N)}$ și $e^{\circ}_{S(N)}$ reprezintă potențialele standard ale electrodului de clorură de argint în sistemul de concentrații în fracții molale în soluția apoasă, respectiv în dizolvantul S; D_S și D_{H_2O} sînt constantele dielectrice ale celor două medii (v. tabela 5 din Anexă); z este valența ionului, iar e — sarcina electronului. Prin rearanjarea termenilor se obține expresia variației potențialului standard cu constanta dielectrică a dizolvantului:

$$e^{\circ}_{S(N)} = \text{const.} - \frac{Ne^2}{2\mathfrak{F}} \sum \frac{1}{r}\left(\frac{1}{D_S}\right). \qquad (8.52)$$

Din această relație rezultă dependența liniară a potențialului standard în funcție de valoarea $1/D$. Reprezentînd grafic valorile potențialelor standard ale electrodului de clorură de argint indicate în literatura de specialitate, în funcție de constanta dielectrică a a dizolvantului, autorii citați găsesc o bună concordanță a relației (8.52) cu datele experimentale (fig. 8.6).

Utilizarea electrodului de argint-clorură de argint în diferiți dizolvanți. Amestecul metanol-apă. Electrodul de clorură de argint a fost utilizat în amestecuri de metanol-apă încă din anul 1925 [41]. Prulee și Grünwald [42], comparînd electrodul termoelectrolitic cu un electrod confecționat din clorură de argint depusă pe o oglindă de argint, au constatat o mai bună reproductibilitate în soluții metanol-apă a acestui din urmă electrod.

În tabela 8.4 se indică potențialul standard al electrodului de clorură de argint în diferite amestecuri metanol-apă.

Scanned with OKEN Scanner

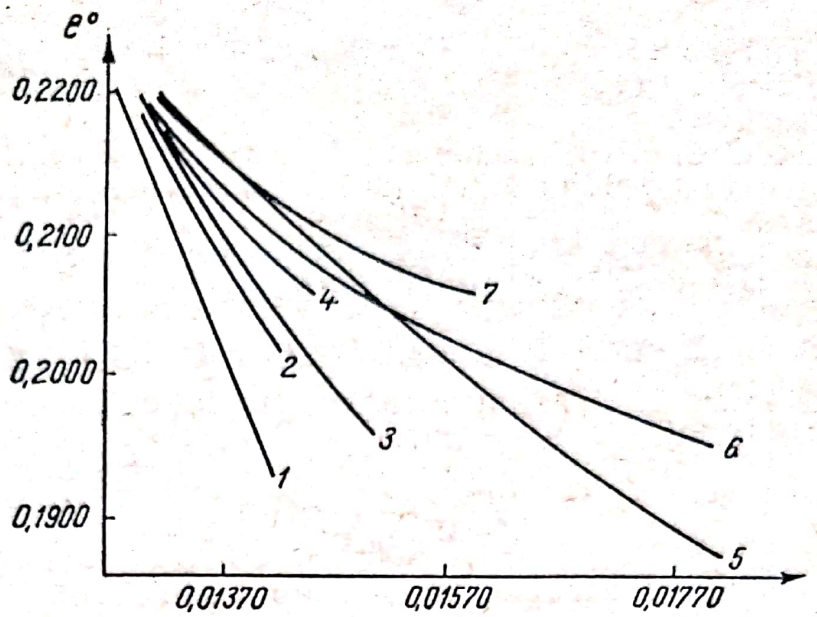


Fig. 8.6. Variația potențialului standard a electrodului de argint-clorură de argint în funcție de constanta dielectrică a dizolvantului:
1 — în glucoză; *2* — în glicerină; *3* — în etilen-glicol; *4* — în propilen-glicol; *5* — în acetonă; *6* — în etanol; *7* — în izopropanol.

Tabela 8.4. Potențialul standard al electrodului de argint-clorură de argint în diferite amestecuri metanol-apă, la 25°C.

Metanol % greut.	Fracția molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului [47, 48]	Constanta dielectrică a dizolvantului [49]	e°_S (m) [1]	$e^\circ_{S(N)}$	Bibliografie
10	0,9412	0,9799	74,2	0,21545	0,0112	[43]
20	0,8767	0,9644	69,2	0,2088	0,0071	[43]
43,3	0,6996	0,9248	58,0	0,1941	−0,0022	[44]
64	0,5001	0,8814	48,0	0,1764	−0,0130	[44]
84,2	0,2502	0,8333	38,2	0,1319	−0,0508	[44]
94,2	0,0987	0,8042	33,9	0,0840	−0,0950	[44]
10	0,9412	0,9799	74,0	0,2155	0,0114	[35]
20	0,8767	0,9644	69,2	0,2094	0,0077	[35]
40	0,7275	0,9319	60,94	0,1968	0,0003	[35]
60	0,5426	0,8914	51,67	0,1818	−0,0089	[35]
80	0,3059	0,8425	42,60	0,1492	−0,0350	[35]
90	0,1550	0,8156	37,91	0,1135	−0,0672	[35]
100		0,7865	31,5	-0,0101	−0,1869	[44]
100		0,7865	32,67	-0,0099	−0,1867	[35, 45]
100		0,7864	32,66	-0,0103		[46]

[1] Potențialul standard în sistemul de concentrații molal $e^\circ_{S(m)}$ este legat de potențialul standard în sistemul de concentrații în fracții molale $e^\circ_{S(N)}$ prin relația $e^\circ_{S(m)} = e^\circ_{S(N)} + 2K \lg 1\,000\, M_{XY}$, în care $K = 2{,}3026\, RT/\mathfrak{F}$ iar $M_{XY} = 100/[X/M_{XY} + (100 - X)/M_Y]$ = masa moleculară medie a dizolvantului (X = % greut. a dizolvantului S cu greutatea moleculară M_X și M_Y = greutatea moleculară a apei).

Scanned with OKEN Scanner

Amestecul etanol-apă. Diferiți cercetători [50, 51, 52] dau indicații asupra utilizării electrodului de clorură de argint în soluții etanol-apă.

Electrodul de clorură de argint a fost utilizat și pentru determinarea constantei de aciditate a acidului *p*-metoxi-benzoic în amestecuri etanol-apă [53].

Recent, [54] electrodul de clorură de argint a fost utilizat în celule fără joncțiune lichid-lichid, de forma:

$$\text{electrod de sticlă} \mid \text{HCl (soluție în etanol)} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \qquad (8.53)$$

în care electrodul de sticlă înlocuiește electrodul de hidrogen.

Relația (8.49) pentru $a=1{,}01$:

$$\frac{E-352{,}5}{E'-E'_{0{,}1\text{m}}}=1{,}01 \qquad (8.54)$$

permite calcularea tensiunii electromotoare a celulei (8.53) în care s-ar utiliza electrodul de hidrogen. În relația (8.54), E' reprezintă tensiunea electromotoare a celulei (8.53), iar $E'_{0{,}1\text{ m}}$ — tensiunea electromotoare a aceleiași celule, cînd concentrația acidului este de 0,1 m. Pentru fiecare mediu etanol-apă ales se obține o serie de tensiuni electromotoare E' și, deci, același număr de valori ale lui E calculate.

Prin urmare:

$$E=e^\circ-K\lg a_{\text{Cl}^-}-E^\circ_{\text{H}^+}-K\lg a_+ \qquad (8.55)$$

de unde

$$E=e^\circ-2K\lg m-2K\lg f \qquad (8.56)$$

$$E+2K\lg m=e^\circ-2K\lg f \qquad (8.57)$$

Tabela 8.5. Potențialul standard al electrodului de argint-clorură de argint în diferite amestecuri etanol-apă, la 25°C

Etanol % greut.	Fracția molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului [47,48]	Constanta dielectrică a dizolvantului [49]	$e^\circ_{S(m)}$	$e^\circ_{S(N)}$	Bibliografie
10	0,9583	0,9804	72,8	0,2144	0,0112	[51]
10	0,9583	0,9804	72,8	0,2150	—	[54]
20	0,9109	0,9664	67,0	0,20735	0,0076	[51]
30	0,8566	0,9507	61,1	0,20035	0,0047	[52]
40	0,7932	0,9315	55,0	0,19455	0,0025	[52]
50	0,7189	0,9098	49,0	0,1859	0,00185	[52]
50	0,7189	0,9098	49,0	0,1750	—	[54]
71,9	0,5000	0,8588	37,0	0,1554	−0,0214	[56]
80	—	—	—	0,1290	—	[54]
88,5	0,2500	0,8176	27,4	0,1053	−0,0358	[56]
98,0	0,0500	0,7912	25,1	0,0215	−0,1382	[56]
100		0,7851	24,3	−0,0760	−0,2341	[56]

Scanned with OKEN Scanner

Calculînd coeficienţii de activitate f cu relaţia lui Debye-Hückel şi utilizînd metoda de extrapolare a lui Hitchcock [55] se determină potenţialul standard al electrodului de clorură de argint în diferite amestecuri etanol-apă. Relaţia utilizată la extrapolare este de forma:

$$E+2K \lg m-2KS\sqrt{c}=e^{\circ}-2KBm,$$

în care

$$K=2{,}3026\frac{RT}{\mathfrak{F}}\ ;\ 2K=0{,}11832;-S\sqrt{c}=\lg f;\ S=\sqrt{2}\,\frac{1{,}290\cdot 10^{6}}{(DT)^{3/2}},$$

unde D este constanta dielectrică, iar T — temperatura.

Rezultatele obţinute, în concordanţă cu alte date din literatura de specialitate, sînt prezentate în tabela 8.5.

Amestecul acetonă-apă. Electrodul de clorură de argint a fost utilizat în soluţii acetonă-apă alături de diferiţi electrozi indicatori ai concentraţiei ionilor de hidrogen. Deoarece pe electrodul de hidrogen reacţiile de reducere în soluţii care conţin mai mult decît 40% acetonă nu mai pot fi utilizate [34], Izmailov [57] preferă utilizarea electrodului de chinhidronă, iar Morel şi Pareaud [58] folosesc electrodul de sticlă pînă la un conţinut în acetonă de 85%.

În tabela 8.6 sînt date valorile potenţialului standard al electrodului de clorură de argint în amestecuri acetonă-apă.

În tabela 8.7 se indică valorile potenţialului standard al electrodului de clorură de argint în alţi cîţiva dizolvanţi.

Tabela 8.6. Potenţialul standard al electrodului de argint-clorură de argint în diferite amestecuri de acetonă-apă

Acetonă % greut.	Fracţia molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului [47,48]	Constanta dielectrică a dizolvantului [49]	$e^{\circ}_{S(m)}$	$e^{\circ}_{S(N)}$	Bibliografie
5	0,9869	0,9904	75,9	0,2190	0,01445	[34]
10	0,9667	0,9838	73,0	0,2156	0,0129	[34]
16	—	0,9742	69,6	0,2115	—	[58]
20	0,9280	0,9697	69,0	0,20795	0,00915	[34]
33,2	—	0,9483	59,0	0,1950	—	[58]
40	0,8286	0,9367	54,6	0,18595	−0,00385	[58]
50	0,7632	0,9173	48,2	0,1580	−0,027	[57]
52,4	—	0,9123	46,7	0,1665	—	[58]
62,5	—	0,8886	40,2	0,1400	—	[58]
73,3	—	0,8611	33,7	0,1025	—	[58]
85,7	—	0,8285	26,8	0,0190	—	[58]
90	0,2637	0,8160	24	−0,0340	−0,190	[57]
100		0,7850	19,1	−0,53	−0,78	[59]

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8.7. Potențialul standard al electrodului de argint-clorură de argint în diferite amestecuri de dizolvant-apă, la 25°C

Dizolvantul % greut.		Fracția molală a apei N_{H_2O}	Densitatea dizolvantului [47, 48]	Constanta dielectrică a dizolvantului [49]	$e^{\circ}_{S}(m)$	$e^{\circ}_{S}(N)$	Bibliografie
Dioxan	20	0,9513	1,014	60,8	0,20305	0,00555	[60]
	45	0,8567	1,032	38,5	0,1635	−0,0201	[60]
	70	0,6770	1,038	17,7	0,06395	−0,1006	[60]
	82	0,51770	1,034	9,5	−0,0413	−0,1934	[60]
Metil-etil cetonă	10	0,9729	0,9845	71,8	0,21535	0,01295	[34]
	20	0,9412	0,9703	64,9	0,2078	0,0098	[34]
Propanol	10	0,9668	0,9811	71,8	0,2141	0,0115	[61]
	20	0,9296	0,9670	64,9	0,20665	0,0080	[61]
Izopropanol	5	0,9832	0,9891	74,9	0,21805	0,0135	[62]
	10	0,9668	0,9812	71,4	0,21385	0,0112	[62]
	20	0,9296	0,9669	64,1	0,20635	0,0775	[62]
Etilen-glicol	5	0,9848	1,005	76,9	0,21905	0,01455	[63]
	10	0,9686	1,010	75,6	0,2161	0,0136	[63]
	15	0,9514	1,016	74,2	0,2133	0,0127	[63]
	20	0,9322	1,023	72,8	0,2101	0,0117	[63]
	30	0,8890	1,035	69,8	0,2036	0,00955	[63]
	40	0,8377	1,049	66,6	0,1972	0,0080	[63]
	60	0,7009	1,075	59,4	0,1807	0,0028	[63]

2. Electrodul de argint-bromură de argint

Deși electrodul de argint-bromură de argint poate fi folosit la fel de ușor în medii neapoase ca și electrodul de clorură de argint, literatura de specialitate dă foarte puține informații în acest sens. Ligny [46] utilizează electrodul de bromură de argint în alcool metilic anhidru și determină potențialul standard de electrod în aceste condiții în raport cu un electrod de Ag|AgCl. Valoarea găsită este de $-0{,}1373$ V$\pm 0{,}0009$ V, la 25°C. Cu acest electrod autorul obține,

Scanned with OKEN Scanner

pentru pH-ul unei serii de soluţii tampon, valori identice cu cele determinate anterior cu ajutorul electrodului de clorură de argint.

În alcool etilic anhidru s-a stabilit că potenţialul standard al electrodului de bromură de argint, la 35°C, are valoarea —0,0690 V [64].

3. Electrodul de argint-iodură de argint

Acest electrod a fost utilizat în soluţii de etanol anhidru, stabilindu-se pentru potenţialul standard de electrod valoarea de —0,2405 V, la 35°C [65].

4. Electrodul de calomel

Prin însăşi construcţia lui, electrodul de calomel este mai greu de utilizat în medii neapoase şi parţial apoase în cazul special al celulelor fără joncţiune lichid-lichid. Din această cauză, electrodul de calomel ocupă un loc important numai în măsurările cu celule cu joncţiune lichid-lichid.

Indicaţii asupra utilizării electrodului de calomel în dizolvanţi neapoşi sînt date în diferite lucrări [37, 38, 39].

Schwabe utilizează electrodul de calomel în celule fără joncţiune lichid-lichid de forma:

$$(Pt)H_2 \mid HCl(m), CH_3OH(x), H_2O(100-x) \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (8.58)$$

în care x este cuprins între 20 şi 97%. Utilizînd un electrod de calomel de tip Hills şi Ives [69], adecvat pentru soluţii neapoase, autorii studiază influenţa mediului asupra activităţii acidului clorhidric, rezultatele fiind în concordanţă cu cele obţinute cu ajutorul electrodului de clorură de argint.

Determinări similare în amestecuri apă-dioxan şi apă-glicol au fost efectuate, de asemenea, de Schwabe [67, 68].

E. Soluţii tampon etalon în medii neapoase sau parţial apoase

Din cele expuse mai sus rezultă că pH-ul mediilor neapoase sau parţial apoase se poate măsura în mod practic prin două metode:

— cu un pH-metru etalonat cu soluţii tampon etalon apoase;

— cu un pH-metru etalonat cu soluţii tampon etalon în acelaşi dizolvant sau în amestec de dizolvant-apă ca şi proba de măsurat.

În primul caz, valorile pH-ului obţinute sînt influenţate de potenţialul de lichid care apare la joncţiunea dintre soluţia apoasă de clorură de potasiu saturată şi soluţia de măsurat în alt dizolvant, diferit de apă. Valorile pH-ului obţinute în acest mod trebuie să fie corectate în funcţie de mărimea potenţialului de lichid şi, în acest caz, Ligny [8] indică relaţia:

$$\Delta pH^* = \frac{e_l^\circ - e_l}{0{,}05916,} \qquad (8.59)$$

în care ΔpH^* este diferenţa dintre valoarea pH-ului măsurat şi valoarea lui reală; e_l^* — potenţialul la joncţiunea dintre soluţia apoasă

Scanned with OKEN Scanner

saturată de KCl și soluția de măsurat în alt dizolvant decît apa; e_l — potențialul la aceeași joncțiune, în care ambele soluții sînt apoase (cazul etalonării).

Potențialele de lichid la astfel de joncțiuni nu pot fi calculate, însă, și nici nu sînt măsurate decît în foarte puține cazuri [8].

Prin a doua metodă se pot determina valorile *p*H-ului în dizolvanți neapoși, practic, cu aceeași precizie ca și în cazul soluțiilor apoase, dar nu sînt cunoscute pînă în prezent decît cîteva soluții tampon etalon în dizolvanți neapoși [9, 25].

*p*H-ul soluțiilor neapoase sau parțial apoase, măsurat prin una dintre aceste metode, are semnificația — $\lg m_{H^+} f_{H^+}$ în măsura în care se poate vorbi de același lucru și în soluții apoase. Problema dificilă rămîne alegerea stării de referință a coeficientului de activitate f, pentru ca valorile *p*H măsurate să poată fi interpretate în mod rațional.

1. Alegerea stării de referință a coeficientului de activitate f

Semnificația activității ionilor de hidrogen în alți dizolvanți decît apa, măsurată prin metode convenționale, relative, ca cele expuse anterior, este aceeași cu semnificația activității ionilor de hidrogen în soluțiile tampon etalon în raport cu care se efectuează măsurarea (soluțiile tampon etalon cu care s-a făcut etalonarea *p*H-metrului).

În general, la determinarea *p*H-ului unei soluții tampon etalon, într-un alt dizolvant decît apa, se poate alege ca stare de referință a coeficientului de activitate f, fie soluția apoasă de diluție infinită, fie soluția de diluție infinită în dizolvantul dat.

Uneori se recomandă să se refere aciditatea în toți dizolvanții la aciditatea măsurată în apă, considerînd că în acest mod se pot compara acidițăile în diferiți dizolvanți. Adeseori se consideră că *p*H-ul în acești dizolvanți (raportat la apă) reprezintă o măsură a gradului de disociere α, de exemplu a unui indicator oarecare adăugat. Această concepție s-ar părea deosebit de utilă din punct de vedere practic; totuși, o serie de fapte arată că nu este pe deplin întemeiată.

Astfel, pentru echilibrul de disociere al indicatorului acid HIn:

$$HIn \rightleftarrows H^+ + In^+ \tag{8.60}$$

în orice dizolvant, se poate formula:

$$K = \frac{a_{H^+} a_{In^-}}{a_{HIn}} = a_{H^+} \frac{f_{In^-}}{f_{HIn}} \cdot \frac{m_{In^-}}{m_{HIn}} = a_{H^+} \frac{f_{In^-}}{f_{HIn}} \frac{\alpha}{1-\alpha} \tag{8.61}$$

sau

$$pK = pH + \lg f_{HIn} - \lg f_{In^-} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \tag{8.62}$$

Din relația (8.62) rezultă că α depinde nu numai de *p*H, ci și de coeficienții de activitate ai formei disociate și ai celei nedisociate a indicatorului.

Semnificația de mai sus a *p*H-ului este deci o măsură a acidității în diferiți dizolvanți, numai în cazul în care cei doi coeficienți de activitate nu diferă mult de la un dizolvant la altul. Acest lucru nu concordă, însă, cu realitatea. Astfel, f_{HIn} și f_{In^-} variază adeseori foarte

Scanned with OKEN Scanner

mult de la un dizolvant la altul. Este cunoscut, de altfel, faptul că valoarea f într-o soluție saturată, în orice dizolvant, este invers proporțională cu solubilitatea în acest dizolvant. Solubilitatea depinde, însă, în mare măsură, de natura dizolvantului și același lucru devine valabil și pentru coeficientul de activitate f.

Mai mult chiar, la determinarea pH-ului soluțiilor tampon etalon după metoda Bates (v. pag. 25) este necesar să se calculeze coeficientul de activitate al ionului individual Cl^- raportat la soluția de diluție infinită în apă. Această mărime poate fi determinată doar aproximativ în stadiul actual al cunoștințelor noastre.

Din lucrările lui Ligny [8] rezultă că o determinare a coeficientului de activitate al ionului Cl^-, în soluții neapoase, f^*, în raport cu soluția de diluție infinită în același dizolvant, este mult mai sigură. Din această cauză, autorul citat consideră că raportarea pH-ului soluțiilor neapoase la starea de diluție infinită în același dizolvant se poate face mult mai precis.

Pe baza acestor considerente se ia ca exemplu celula:

$$(Pt)H_2 \mid \text{soluție tampon etalon, (în dizolvant } S) \text{ KCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \qquad (8.63)$$

a cărei tensiune electromotoare este dată de relația:

$$E = E^\circ - 0{,}05916 \lg m_{H^+} m_{Cl^-} f_{H^+} f_{Cl^-} \qquad (8.64)$$

sau

$$E = E^{\circ *} - 0{,}05916 \lg m_{H^+} m_{Cl^-} f^*_{H^+} f^*_{Cl^-} \qquad (8.65)$$

în care mărimile notate cu asterisc * sînt raportate la starea de diluție infinită în dizolvantul S, spre a fi deosebite de aceleași mărimi, raportate la starea de diluție infinită în apă.

Dacă se aplică definiția $f = f^\circ f^*$ [70, 71, 72], unde f° este un factor de transformare a coeficientului de activitate f^* în f și reprezintă coeficientul de activitate în soluția de diluție infinită în dizolvantul S, raportat la starea de diluție infinită în apă, din relația (8.64) se obține:

$$E = E^\circ - 0{,}05916 \lg m_{H^+} m_{Cl^-} f^\circ_{H^+} f^\circ_{Cl^-} f^*_{H^+} f^*_{Cl^-} \qquad (8.66)$$

Din relațiile (8.65) și (8.66) rezultă:

$$E^\circ - E^{\circ *} = 0{,}05916 \lg f^\circ_{H^+} f^\circ_{Cl^-} \qquad (8.67)$$

Produsul $f^\circ_{H^+} f^\circ_{Cl^-}$ poate fi determinat, deci, experimental, din diferența dintre potențialul standard al electrodului de clorură de argint în apă și în dizolvantul S. Determinarea separată a coeficientului de activitate $f^\circ_{Cl^-}$ nu este însă posibilă fără a omite principiile termodinamicii. Adoptarea ipotezei lui MacInnes [73], după care:

$$\lg f^\circ_{Cl^-} = \frac{1}{2} \lg f^\circ_{H^+} f^\circ_{Cl^-}, \qquad (8.68)$$

se dovedește neîntemeiată. Conform acestei ipoteze ar urma ca și:

$$\lg f^\circ_{H^+} = \frac{1}{2} \lg f^\circ_{H^+} f^\circ_{Cl^-}, \qquad (8.69)$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8.8. Valorile lg $f^{\circ}_{H^+}$ calculate din diferențele potențialelor standard pentru soluțiile metanolice și etanolice

Dizolvantul	Electrodul	Temperatura °C	e°	$e^{\circ *}$	$e^{\circ}-e^{\circ *}$	lg $f^{\circ}_{H^+}$	Bibliografie
Metanol	Ag | AgCl	25	0,2224	−0,0103	0,2327	1,97	[74]
Metanol	Ag | AgBr	25	0,0713	−0,1375	0,2088	1,76	[46]
Etanol	Ag | AgCl	35	0,2156	0,0219	0,1937	1,58	[64]
Etanol	Ag | AgBr	35	0,0660	−0,0690	0,1350	1,10	[64]
Etanol	Ag | AgJ	35	−0,1559	−0,2405	0,0846	0,69	[64]

și de asemenea

$$\lg f^{\circ}_{H^+} = \frac{1}{2} \lg f^{\circ}_{H^+} f^{\circ}_{Br^-} \tag{8.70}$$

sau

$$\lg f^{\circ}_{H^+} = \frac{1}{2} \lg f^{\circ}_{H^+} f^{\circ}_{J^-} \tag{8.71}$$

Calculînd, însă, produsul celor doi coeficienți cu relația (8.67) pentru celule de forma (8.63), în care electrodul de argint-clorură de argint se înlocuiește cu un electrod de argint-bromură de argint sau argint-iodură de argint și trecînd apoi la calcularea lui $f^{\circ}_{H^+}$, în ipoteza de mai sus se obțin valori foarte diferite. În tabela 8.8 se indică valorile lg $f^{\circ}_{H^+}$ în soluții de metanol și etanol, calculate din diferența potențialelor standard în apă și în dizolvantul corespunzător.

Din această tabelă rezultă că nu se pot determina mărimile lg $f^{\circ}_{H^+}$ cu ajutorul ipotezei MacInnes.

2. Determinarea *p*H-ului soluțiilor tampon etalon în medii neapoase sau parțial apoase

Pentru determinarea *p*H-ului soluțiilor tampon etalon în medii neapoase sau parțial apoase se utilizează metoda lui Bates, care a stabilit *p*H-ul a numeroase standarde în soluții apoase, adoptate astăzi în majoritatea țărilor din lume. Cu toate acestea, așa cum s-a arătat înainte, apar dificultăți mari la corelarea mărimii experimentale *pw*H obținute pe această cale cu valoarea *p*H-ului propriu-zis:

$$pH = pwH + \lg f_{Cl^-} \tag{8.72}$$

din cauza nesiguranței la calcularea coeficientului de activitate al ionului individual Cl^-. Această nesiguranță se datorește faptului că nu se cunoaște exact mărimea parametrului dimensional al ionului în mediul dat, din ecuația Debye-Hückel, cu care se calculează coeficientul de activitate.

În afară de aceasta, la aplicarea metodei în medii neapoase sau parțial apoase apar și alte inconveniente care vor fi expuse în cele ce urmează.

Scanned with OKEN Scanner

a. *Corecția datorită disocierii incomplete a halogenurii.* Tensiunea electromotoare a celulei de *p*H (8.63), cum s-a arătat, poate fi exprimată prin relația (8.65):

$$E = E^{\circ *} - 0{,}05916 \lg m_{H^+} m_{Cl^-} f^*_{H^+} f^*_{Cl^-} \qquad (8.65)$$

În soluții neapoase, de exemplu în metanol, se poate produce o ușoară asociere a ionilor și acest fapt trebuie luat în considerație la determinarea *p*H-ului. Astfel, relația (8.65) devine:

$$E = E^{\circ *} - 0{,}05916 \lg m_{H^+} m^{\circ}_{Cl^-} \alpha_{Cl^-} f^*_{H^+} f^*_{Cl^-} , \qquad (8.73)$$

unde α_{Cl^-} reprezintă fracțiunea disociată a clorurii de potasiu, iar $m^{\circ}_{Cl^-}$ este cantitatea totală de clorură de potasiu dizolvată. Din relația (8.73) se obține:

$$pwH^* = \frac{E - E^{\circ *}}{0{,}05916} + \lg m_{Cl^-} = -\lg a^*_{H^+} f^*_{Cl^-} - \lg \alpha_{Cl^-} \qquad (8.74)$$

În expresia de bază a *p*H-ului apare deci un factor de corecție, datorit disocierii incomplete a halogenurii adăugate în soluția tampon.

Acest factor de corecție poate fi exprimat în funcție de constanta de disociere a halogenurii în mediul respectiv. În acest caz, expresia *p*H-ului devine:

$$pH^* = -\lg a^*_{H^+} = pwH^{\circ *} + \lg f^*_{Cl^-} - \lg \left[1 + c \frac{(f^*)^2}{K_{MCl}} \right] \qquad (8.75)$$

unde K_{MCl} reprezintă constanta de disociere a halogenurii în dizolvantul neapos; f^* reprezintă coeficientul mediu de activitate al sării în același dizolvant, iar c — concentrația molală a electrolitului tampon. Pentru a calcula, deci, factorul de corecție datorit disociației incomplete, este necesar să se cunoască constanta de disociere K_{MCl}. Această mărime poate fi calculată din datele conductibilității echivalante, cu ajutorul relației lui Fuoss și Onsager [75].:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - (\alpha^* \Lambda + \beta^*) \sqrt{c} + Ec \lg c + J_1 c (1 - \alpha^* \sqrt{c}) \left(1 - \frac{J_2}{J_1} \sqrt{c} \right) \qquad (8.76)$$

în care Λ reprezintă conductibilitatea echivalentă; Λ° — conductibilitatea echivalentă la diluție infinită; J_1 și J_2 sînt două funcții de parametrul dimensional al ionului a°_i; α^*, β^* și E sînt constante, iar c — concentrația sării. În cazul unei disocieri incomplete, relația (8.76) devine:

$$\Lambda = \alpha \left[\Lambda^{\circ} - (\alpha^* \Lambda^{\circ} + \beta^*) \sqrt{\alpha c} + E \alpha c \lg \alpha c + J_1 \alpha c (1 - \alpha^* \sqrt{\alpha c}) \left(1 - \frac{J_2}{J_1} \sqrt{\alpha c} \right) \right] \qquad (8.77)$$

Plecînd de la această ecuație, Fuoss [76] a indicat o metodă de calculare a constantei de disociere K și, totodată, a parametrului dimensional al ionului (a°_i).

Ligny [9] a aplicat metoda lui Fuoss pentru calculul constantei de disociere a halogenurilor de sodiu și de potasiu folosind datele conductibilității echivalente după Buttler [77] și Jervis [78]. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 8.9.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8.9. Valorile constantei de disociere K pentru halogenurile de Na și K, calculate cu metoda lui Fuoss, la 25°C

Halogenura	Λ°	$\alpha^*\Lambda^\circ+\beta^*$	E	J_1	J_2	K	a_i°
NaCl	97,61	237,67	521,80	1 843	618	0,15	5,4±0,6
KCl	104,78	243,79	574,40	1 554	10	0,53	3,9±0,6
KBr	108,92	247,32	604,72	1 773	270	0,26	4,5±0,2
KJ	115,14	252,64	650,35	1 831	100	1,4	4,4±0,2

Constanta de disociere poate fi calculată și prin alte metode [79, 80].

În literatura de specialitate se găsesc, însă, foarte puține date sigure asupra conductibilităților echivalente în amestecuri dizolvant-apă, mai ales în cazurile cele mai importante întîlnite în practică. Aceasta face ca metoda să poată fi aplicată în foarte puține cazuri.

Fuoss [76] a propus o relație între constanta de disociere și constanta dielectrică a dizolvantului; introducînd în această relație valoarea cunoscută a constantei K în dizolvantul anhidru se pot calcula constantele de disociere în amestecul dizolvant-apă; această metodă nu este însă decît aproximativă. Există dovezi experimentale care arată că constanta dielectrică nu este singurul factor care determină valoarea constantei de disociere a unei perechi de ioni. Astfel, deși CH_2Cl-CH_2Cl și CH_3-CHCl_2 au constante dielectrice foarte apropiate, constantele de disociere ale electroliților în primul dizolvant sînt de aproape cinci ori mai mari decît în cel de-al doilea [81]. Însuși Fuoss [82, 83], determinînd constanta de disociere a tetrabromurii de *n*-butil-amoniu în amestecuri de metanol cu alți dizolvanți, a constatat că modificarea constantei de disociere nu se datorește, în primul rînd, schimbării constantei dielectrice a dizolvantului. Fenomene asemănătoare au fost observate la disocierea unor amine complexe în soluții metanol-apă [23].

b. *Determinarea coeficientului de activitate* $f^*_{Cl^-}$. Pentru ca relațiile (8.74) și (8.75) să permită calcularea valorilor pH* și pwH* este necesar să se cunoască și coeficientul de activitate $f^*_{Cl^-}$ al ionului individual Cl^- în dizolvantul neapos, în raport cu starea de diluție infinită în același dizolvant.

Determinarea acestui coeficient de activitate se poate face cel mai bine cu ajutorul ecuației Gronwall-La Mer-Sandved [84]:

$$\ln f^* = -\frac{(ze)^2}{2DkT}\cdot\frac{K}{1+10^{-8}ka_i^\circ} - \ln(1+0{,}002\,mM_1) + $$

$$+10^{24}\left[\frac{(ze)^2}{a_i^\circ DkT}\right]^3\left(\frac{1}{2}X_3-2Y_3\right)+10^{40}\left[\frac{(ze)^2}{a_i^\circ DkT}\right]^5\left(\frac{1}{2}X_5-4Y_5\right) \qquad (8.78)$$

în care: z este valența ionului; e — constanta electronului; D — constanta dielectrică a soluției; k — constanta lui Boltzman; T — temperatura, în °K; K — o funcție de concentrație; M_1 — masa moleculară a dizolvantului; X_3, Y_3, X_5, Y_5 sînt funcții de K și a_i°.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8.10. Valorile $-\lg f^*_{Cl^-}$ în metanol, la 25°C, calculate cu ecuația (8.78), pentru diferite tării ionice μ

a_i° Å	$-\lg f^*_{Cl^-}$		
	$\mu=0,005$	$\mu=0,01$	$\mu=0,02$
3	0,124	0,170	0,229
3,5	0,119	0,164	0,218
5	0,108	0,147	0,189
6	0,104	0,137	0,177
7	0,100	0,131	0,168

Tabla 8.11. Valorile pH* pentru două soluții tampon etalon în metanol și amestecuri metanol-apă [9]

Acid oxalic 0,01 m + oxalat acid de amoniu 0,01 m		Acid succinic 0,01 m + succinat acid de litiu 0,01 m	
Metanol, %	pH*	Metanol, %	pH*
0	2,15	0	4,12
10	2,19	10	4,30
20	2,25	20	4,48
30	2,30	30	4;67
40	2,38	40	4,87
50	2,47	50	5,07
60	2,58	60	5,30
65	2,66	65	5,41
70	2,76	70	5,57
72	2,81	72	5,64
74	2,88	74	5,72
76	2,96	76	5,81
78	3,04	78	5,90
80	3,13	80	6,01
82	3,23	82	6,13
84	3,34	84	6,25
86	3,45	86	6,39
88	3,59	88	6,55
90	3,73	90	6,73
92	3,90	92	6,92
94	4,10	94	7,13
95	4,23	95	7,26
96	4,39	96	7,43
97	4,58	97	7,63
98	4,84	98	7,89
99	5,20	99	8,23
100	5,79	100	8,75

Scanned with OKEN Scanner

În această ecuație, singura mărime care nu este cunoscută o constituie parametrul dimensional al ionului a_i°. În general, pentru calcularea lui a_i° în soluții apoase se utilizează ecuația Debye-Hückel, plecînd de la coeficienții medii de activitate, iar în soluții neapoase a fost utilizată în acest scop metoda lui Fuoss [76]. Literatura de specialitate, așa cum s-a mai arătat, cuprinde, însă, foarte puține date privind conductibilitatea în medii neapoase și, prin urmare, parametrul a_i° nu poate fi calculat decît în puține cazuri. Ligny [9], de exemplu, calculează valorile lui a_i° pentru cîțiva electroliți în metanol, obținînd valori cuprinse între 3 și 7 Å. Folosind valoarea medie de 5 Å pentru a_i° și folosind ecuația (8.78) pentru calculul lui $f^*_{Cl^-}$ în soluții de metanol, autorul citat constată că eroarea maximă la tării ionice mai mici decît 0,01 este 0,02, dar crește la tării ionice mai mari. În tabela 8.10 se prezintă valorile $-\lg f^*_{Cl^-}$ calculate cu ecuația (8.78), folosind diferite valori pentru a_i° între 3 și 7 Å.

Din tabelă rezultă că, la valorile pH calculate cu ajutorul termenului $\lg f^*_{Cl^-}$, nu se va comite o eroare mai mare decît 0,02 unități de pH.

Pentru a evita nesiguranța calculelor în ce privește determinarea coeficientului de activitate $f^*_{Cl^-}$, s-a recurs la determinarea experimentală a acestor coeficienți cu ajutorul unor elemente cu electrozi de amalgam de potasiu [25], extinzîndu-se astfel metoda de determinare a pH-ului soluțiilor tampon apoase a lui Maronny [85] la soluții tampon în dizolvanți neapoși.

În tabela 8.11 sînt date valorile pH* pentru cîteva soluții tampon etalon în metanol și în amestecuri metanol-apă.

Bibliografie

1. Hantzch A., Voigt W., Ber., **62**, 975 (1929).
2. Bronsted J. N., Rec. trav. chim., **42**, 718 (1923); Chem. Rews., **5**, 231, (1928).
3. Lowry T. M., Chemistry and Industry, **42**, **43** (1923).
4. Bronsted J. N., Z. Angew, Chem., **43**, 229 (1930).
5. O'Brein S. J., Kenney C. L., Zuercher R. A., J. Am. Chem. Soc. **61**, 2504 (1939).
6. Huggins M. L., J. Am. Chem. Soc., **58**, 694 (1936).
7. Davis M. M., Hetzer H. B., J. Research Natl. Bur. Standards, **46**, 496 (1951); **48**, 381 (1952).
8. De Ligny C. L., Rehbach M., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **T 79**, 727 (1960).
9. De Ligny C. L., Luyks P. F. M., Rehbach M., Wieneke A. A., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **T 79**, 699 (1960).
10. De Ligny C. L., Luyks P. F. M., Rehbach M., Wieneke A. A., Rec. trav. chim. Pays-Bas., **79**, 713, (1960).
11. Bates R. G., J. Research. Natl. Bur. Standards, **39**, 411 (1947).
12. Popa Gr., Luca C., Iosif E., Z. phys Chem. **222**, 49 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

13. Harned H. S., Owen B. B., The Physical chemistry of electrolytic Solutions, New-York, 1950.
14. Schwabe K., Chimia **13**, 385 (1959).
15. Schwabe K., Ziegenbalg S., Z. Elektrochem., **62**, 172 (1958).
16. Schwabe K., Schwabe W., Z. Elektrochem., **63**, 441 (1959).
17. Schwabe K., Hertzsch R., Z. Elektrochem., **63**, 445 (1959).
18. Heyrovsky J., Polarographie, Springer-Verlag, Wien, 1941.
19. Schwabe K., Z. Elektrochem., **61**, 484 (1957).
20. Измаилов Н. А., Электрохимия растворов, Изд. Харьковского Унив. Харьков, 1959.
21. Gutbezahl B., Grünwald E., J. Am. Chem. Soc., **75**, 559, (1953).
22. De Ligny C. L., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **T 79**, 731 (1960).
23. Popa Gr., Luca C., Magearu V., J. Chim. Phys., Paris, 355 (1963).
24. Salomaa P., Acta. Chim. Scand., **11**, 125 (1937).
25. Popa Gr., Luca C., Enea O., Z. phys. Chem., 1964 (sub tipar).
26. Bitger I., Z. phys. Chem., **24**, 251 (1897).
27. Britton H. T. S., Hydrogen Ions, Chapman and Hall Ltd. London 1955, p. 51.
28. Treadwell W. D., Helv. chim. Acta, **2**, 433 (1920).
29. Hall N. F., Conant J. B., J. Am. Chem. Soc., **49**, 3047 (1927).
30. Heston B. O., Hall N. F., J. Am. Chem. Soc. **55**, 4729 (1933).
31. Tomicek O., Heyrovsky J., Coll. Czechoslov. Chem. Communs., **15**, 984, (1950).
32. Morel J. P., Séguela P., Pariaud J. C., Comptes rend. séance L'Acad. Sience (Paris) **253**, 1326 (1961).
33. Guggenheim E. A., Phil. Mag., **7**, 983 (1936).
34. Feakins D., French C. M., J. Chem. Soc., 3168 (1956).
35. Oiwa I. T., J. Phys. Chem., **60**, 754 (1956).
36. Popescu I., Bostan M., Crăciun A., Poni M., St. cerc. ştiinţ. Chimie, **1**, 7 (1961).
37. MacInnes D. A., The Principles of Electrochemistry, Reinhold publishing Corporation, New York, 1939.
38. Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic solutions., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950.
39. Milazzo G., Bombara G., J. Electroanal. Chem., **1**, 265 (1960).
40. Feakins D., French C. M., J. Chem. Soc., 2581 (1957).
41. Nonhebel G., Hartley H., Phil. Mag., (6) **50**, 729 (1925).
42. Lee Prulee E., Grünwald E., J. phys. Chem., **59**, 1112 (1955).
43. Harned H. S., Thomas H., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1666 (1935); **58**, 761 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

44. Robinson R. A., Stokes R. H., Elektrolyte solutions. Butterworths scientific publications, London, 1935, p. 457.
45. Koskikallio J., Suomen Kemistil, **30 B**, 38 (1957).
46. De Ligny C. L., Wieneke A. A., Rec. trav. chim. Pays-Bas, **79**, 268 (1960).
47. Griffiths G., J. Chem. Soc., 1326 (1952).
48. Griffiths G., J. Chem. Soc., 860 (1954).
49. Akerlöf G., J. Am. Chem. Soc. **59**, 2098 (1937).
50. Le Bas C. L., Day M. C., J. phys. Chem., **64**, 465 (1960).
51. Harned H. S., Calmon., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1491 (1939).
52. Harned H. S., Allen D. S., J. phys. Chem., **58**, 191 (1954).
53. Sager E. E., Bower V. E., J. Research. Natl. Bur. Standards, **64 A**, 351 (1960).
54. Séguela P., Pariaud J. C., Compt. rend. sénces L'Acad. Sciences **253**, 1565 (1961).
55. Hitchcock D. I., J. Am. Chem. Soc. **50**, 2076 (1928).
56. Butler J. A., Robertson C. H., Proc. Roy. Soc., **125 A**, 694 (1929).
57. Измаилов Н., Забара И., Ж.Ф.Х., **20**, 165 (1946).
58. Morel J. P., Pareaud J. C., Compt. rend. séances L'Acad. Sciences **253**, 1442 (1961).
59. Everett, Rasmussen , J. Chem. Soc., 2812 (1954).
60. Harned H. S., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1908 (1936).
61. Clanssen M., French C. M., Trans. Faraday. Soc., **51**, 708 (1955).
62. Moore-Flessing, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1076 (1947).
63. Crockford, Knight, Stason., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2164 (1950).
64. Mukherjee L. M., J. Phys. Chem., **58**, 1042 (1954); **60**, 974 (1956).
65. Owen B. B., J. Am. Chem. Soc. **57**, 1526 (1935).
66. Schwabe K., Ziegenbalg S., Z. Elektrochem., **62**, 172 (1959).
67. Schwabe K., Schwenke W., Z. Elektrochem., **63**, 441 (1959).
68. Schwabe K., Hertzsch R., Z. Elektrochem., **63**, 445 (1959).
69. Hills G. J., Ives D. J. G., J. Chem. Soc. 311 (1951).
70. Измаилов Н., Александров В. В., Ж.Ф.Х. **31**, 261 (1957).
71. Александров В. В., Измаилов, Н. Ж.Ф.Х. **32**, 404 (1958).
72. Александров В. В., Измаилов Н., Ж.Ф.Х., **19**, 1403 (1949).
73. MacInnes, The principles of Electrochemistry. Cap. 13 Reinholds Publishing Corp. New York, 1939.
74. Conway B. E., Electrochemical Data. Elsevier publishing Cy. Amsterdam, 301 (1952).
75. Fuoss R. M., Onsager L., J. Phys. Chem., **61**, 668 (1957).
76. Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3301 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

77. Buttler J. P., Schiff H. I., Gordon A. R., J. Chem. Phys, **19**, 752 (1951).
78. Jervis R. E., Muir D. R., Buttler J. P., Gordon A. R., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2855 (1953).
79. Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **57**, 488 (1935).
80. Shedlovsky T., J. Franklin Inst., **225**, 739 (1938).
81. Healey F. H., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3296 (1951).
82. Sadek H., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 301 (1950).
83. Sacks F. M., Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5172 (1953).
84. Gronwall — La Mer-Sandved, Physik. Z., **29**, 358 (1928).
85. Maronny G., Electrochimica Acta, **2**, 326 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

9 Determinarea colorimetrică şi spectrofotometrică a *p*H-ului

Metodele colorimetrice şi spectrofotometrice de determinare a *p*H-ului sînt bazate pe: a) utilizarea substanţelor chimice a căror culoare depinde de *p*H (indicatori); b) posibilitatea acestor substanţe de a produce culori uşor de observat la concentraţii foarte mici, astfel încît *p*H-ul mediului să nu fie, practic, influenţat de prezenţa lor; c) presupunerea că două soluţii au acelaşi *p*H, dacă un indicator adăugat în cantităţi egale produce aceeaşi intensitate a culorii în ambele soluţii.

Diferiţi autori au elaborat monografii detaliate asupra indicatorilor şi asupra folosirii acestora la determinarea *p*H-ului [1—3]. De asemenea, în diferite lucrări se pot găsi numeroase date despre indicatori [4—7].

A. Noţiuni despre indicatori şi teoria indicatorilor

Indicatorii de *p*H sînt substanţe care îşi schimbă culoarea şi intensitatea culorii în funcţie de *p*H-ul soluţiei în care sînt dizolvate. Indicatorii sînt totdeauna substanţe organice.

Au fost propuse mai multe teorii, cu scopul de a explica modificările de culoare pe care le suferă indicatorii sub influenţa *p*H-ului.

1. Teoria ionică

În urma numeroaselor studii experimentale, Ostwald [8] a ajuns la concluzia că indicatorii sînt acizi slabi sau baze slabe care, prin disociere, formează anioni, respectiv cationi, care au o altă culoare decît molecula nedisociată.

Dacă se notează un indicator acid cu HIn şi un indicator bazic cu InOH, se poate reprezenta modificarea de culoare prin echilibrul de disociere:

$$\underset{\substack{\text{nedisociat}\\\text{colorat}}}{HIn} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{anion}\\\text{diferit colorat}}}{H^+ + In^-} \qquad (9.1)$$

sau

$$\underset{\text{nedisociat colorat}}{InOH} \rightleftharpoons \underset{\text{cation diferit colorat}}{In^+} + OH^- \qquad (9.2)$$

În unele cazuri, indicatorii au o singură formă colorată.

Aplicînd legea acțiunii maselor echilibrelor (9.1) și (9.2) se obține:

$$K_{HIn} = \frac{[H^+][In^-]}{HIn} \qquad (9.3)$$

și

$$K_{InOH} = \frac{[In^+][OH^-]}{[InOH]}. \qquad (9.4)$$

De aici se poate exprima pH-ul în funcție de constanta de disociere și de concentrațiile formei disociate și a celei nedisociate a indicatorului:

$$pH = pK_{HIn} + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]} \qquad (9.5)$$

și

$$pHO = pK_{InOH} + \lg \frac{[In^+]}{[InOH]}. \qquad (9.6)$$

Dacă se cunosc constantele de disociere ale indicatorilor acizi sau bazici și dacă se găsește o metodă de calcul al ultimilor termeni ai ecuațiilor [9.5) și (9.6), evident că se poate calcula pH-ul soluției în care indicatorul a fost dizolvat.

Modificarea culorii indicatorului nu se produce, însă, la un anumit pH, ci într-un interval mai larg. Acest interval este determinat nu numai de schimbarea culorii, ci și de posibilitatea de a observa această schimbare. Practic, intervalul de pH în care se poate observa experimental schimbarea de culoare a indicatorului se numește *domeniu de viraj* sau *interval de tranziție*.

Evident, culoarea soluției depinde de raporturile $[In^-]/[HIn]$ sau $[In^+]/[InOH]$ ale căror valori sînt determinate de pH-ul soluției. S-a constatat că, practic, se poate observa o schimbare a culorii cînd aproximativ cel puțin 10% din moleculele nedisociate ale indicatorului se transformă în formă ionizată și, invers, nu se mai poate observa nici o schimbare a culorii după ce această transformare a depășit 90%. Deci, în domeniul de viraj al indicatorului se produce, de fapt, o transformare a formei nedisociate în formă disociată, și anume de 10—90%. Dacă se aplică relația (9.5) la limitele domeniului de viraj al indicatorului se obține:

$$pH_{inițial} = pK_{HIn} + \lg \frac{10}{90} = pK_{HIn} - 1 \qquad (9.7)$$

Scanned with OKEN Scanner

şi

$$pH_{final} = pK_{HIn} + \lg \frac{10}{90} = pK_{HIn} + 1. \quad (9.8)$$

Scăzînd cele două relaţii, rezultă că domeniul de viraj al indicatorului se întinde pe două unităţi de pH. Aceeaşi observaţie se poate face şi asupra unui indicator bazic:

$$pOH_{iniţial} = pK_{InOH} - 1 \quad (9.9)$$

$$pOH_{final} = pK_{InOH} + 1, \quad (9.10)$$

de unde:

$$pH_{iniţial} = 14 - pK_{InOH} + 1 \quad (9.11)$$

$$pH_{final} = 14 - pK_{InOH} - 1, \quad (9.12)$$

în care 14 este $-\lg K_{H_2O}$ (constanta de autoprotoliză a apei).

Modificarea culorii unui indicator acid începe să fie observată, deci, la un pH mai mic cu o unitate decît valoarea constantei de disociere pK_{HIn} şi sfîrşeşte la un pH mai mare cu o unitate decît aceeaşi valoare. În mod similar, modificarea culorii unui indicator bazic începe

Tabela 9.1. Dependenţa domeniului de viraj de constanta de disociere pentru cîţiva indicatori

Indicator	pK	Domeniul de viraj, pH	
		calculat	experimental
Albastru timol (domeniu acid)	1,7	0,7— 2,7	1,8— 2,8
Albastru timol (domeniu alcalin)	8,9	7,9— 9,9	8,0— 9,6
Metil-oranj	3,7	2,7— 4,7	3,0— 4,6
Albastru brom-fenol	4,1	3,1— 5,1	3,1— 4,4
Roşu metil	5,1	4,1— 6,1	4,2— 6,3
Roşu etil	5,4	4,4— 6,4	4,4— 6,2
Roşu propil	5,4	4,4— 6,4	4,6— 6,6
Purpură brom-cresol	6,3	5,3— 7,3	5,2— 6,8
Albastru brom-timol	7,1	6,1— 8,1	6,0— 7,6
Roşu cresol	8,1	7,1— 9,1	7,2— 8,8
Roşu fenol	7,8	6,8— 8,8	6,8— 8,4
Naftol-ftaleină	8,4	7,4— 9,4	7,3— 8,7
Timol-ftaleină	9,2	8,2—10,2	9,3—10,5
Fenolftaleină	9,7	8,7—10,7	8,3—10,5

Scanned with OKEN Scanner

să fie observată de la un pH mai mare cu o unitate decît $14-pK_{InOH}$ și sfîrșește la un pH mai mic cu o unitate decît $14-pK_{InOH}$.

Aceste observații sînt aproximative, dar destul de apropiate de realitate, așa cum rezultă din tabela 9.1, în care sînt date domeniile de viraj pentru cîțiva dintre cei mai utilizați indicatori (v. și tabela 7 din Anexă).

Abaterile domeniului de viraj de la valoarea calculată teoretic se explică prin diferențele care pot exista în solubilitatea sau în intensitatea culorii uneia dintre formele indicatorului.

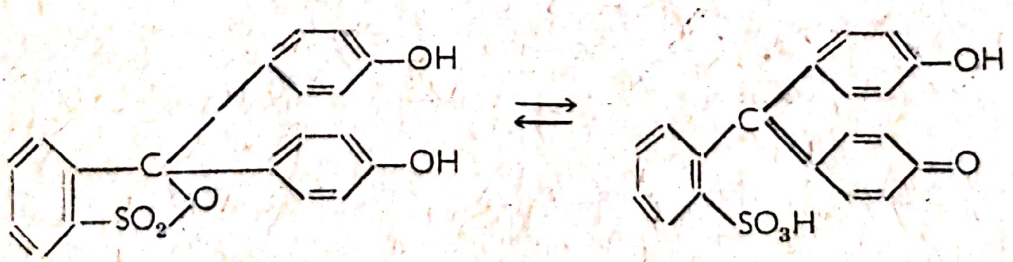
Teoria ionică a lui Ostwald nu explică o serie de fenomene observate la indicatori. Astfel, dacă ionizarea ar fi singura cauză a modificării culorii, nu s-ar putea explica de ce la anumiți indicatori ca, de exemplu, Tropeolin 000 și hemateină, schimbarea de culoare se face în timp și nu instantaneu. Nu se poate explica, pe de altă parte, de ce sarea solidă a fenolftaleinei este de culoare roșie. Simpla ionizare a moleculei nu poate explica deplasarea puternică a benzilor de absorbție în ultraviolet și în vizibil, observată la indicatori.

2. Teoria cromoforă

Hantzsch [9], preluînd observațiile lui Beruthsen [10] și Friedländer [11], a emis teoria după care schimbarea culorii indicatorilor se datorește unei modificări în structura lor moleculară. Numeroase studii au fost efectuate, de la lucrările lui Hantzsch și pînă astăzi, căutînd să stabilească legătura dintre schimbarea culorii și modificările de structură ale indicatorilor [12, 13, 14, 15]. Cu toate acestea, nu există, încă, o teorie unitară, care să explice toate faptele experimentale.

De cele mai multe ori, explicarea transformărilor indicatorilor poate căpăta un caracter cantitativ prin considerarea atît a fenomenelor de schimbare a structurii cît și a celor de disociere. Este vorba, deci, de o îmbinare a celor două teorii: ionică și cromoforă.

Se admite, astfel [16, 17], că, în soluții acide, sulfon-ftaleina are o formă lactoidă, lipsită de culoare (I). Ținînd seamă de caracterul acid al grupei sulfonice, este foarte probabil că în soluție să aibă loc echilibrul:



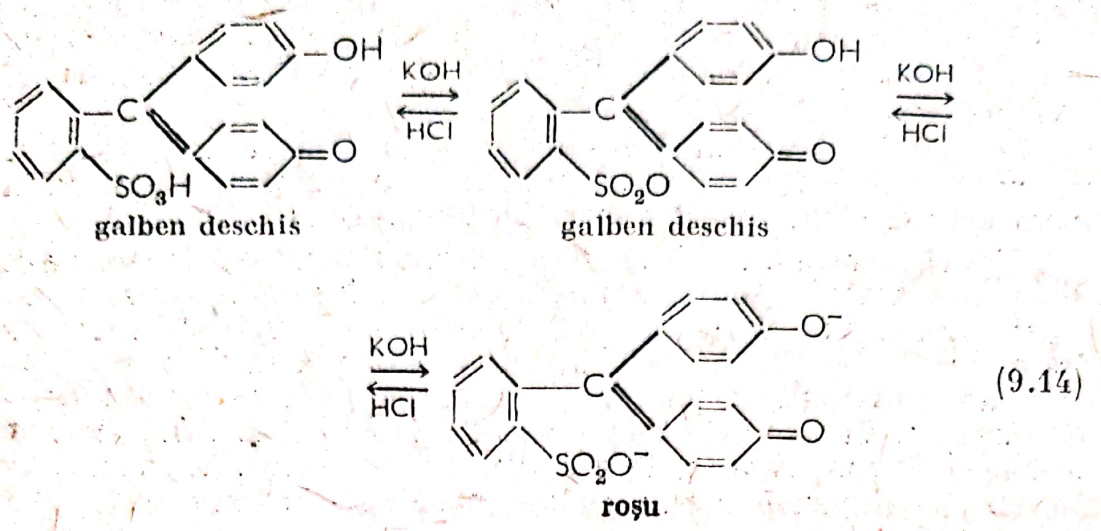
(9.13)

(I) forma lactoidă (incoloră) (II) forma chinoidă (galben deschis)

în care predomină forma chinoidă (cromofor). La creșterea pH-ului, deci la adăugarea de alcalii, evident, grupa sulfonică va fi cu ușurință ionizată. Se consideră, în comparație cu alte molecule mai simple, că această ionizare nu poate avea decît un efect neînsemnat asupra culorii moleculei. La creșterea în continuare a pH-ului se produce,

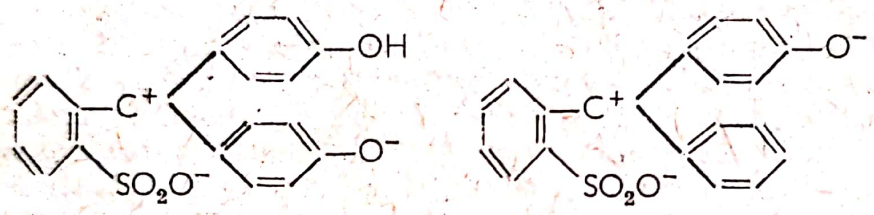
Scanned with OKEN Scanner

însă, disocierea grupei fenolice, care influenţează puternic culoarea indicatorului, aceasta devenind roşie închisă:



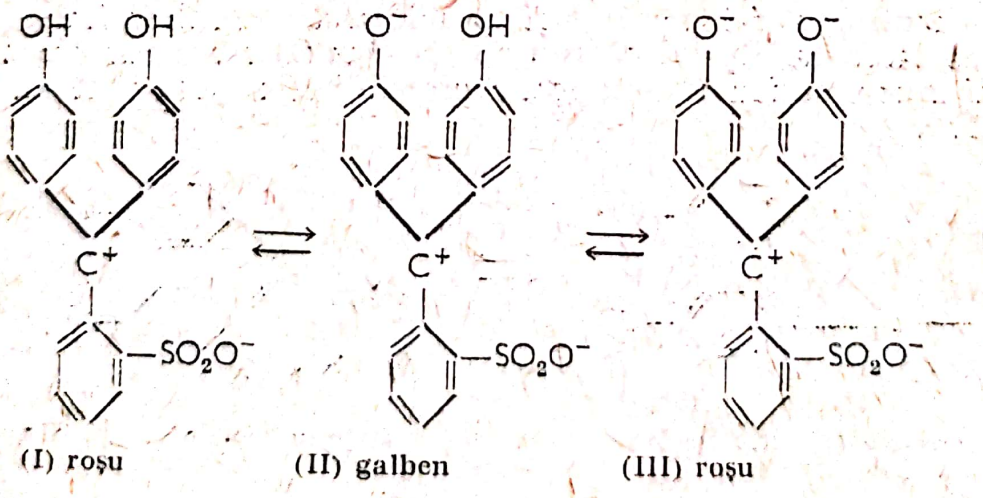
(9.14)

După Lund [18], coloraţiile galben şi roşu ale sulfon-ftaleinei corespund structurilor (I) şi (II) de mai jos:



(9.14 a)

Ipoteza lui Lund este admisă mai tîrziu şi de Schwarzenbach [15], care atribuie indicatorului sulfon-ftaleină următoarea schemă:

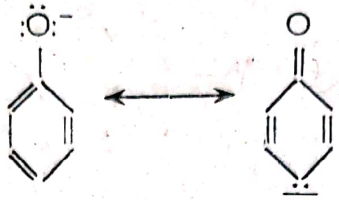


(9.15)

Forma (I) reprezintă sulfon-ftaleina, iar formele (II) şi (III) sînt produşi de disociere ai acestui compus. Perechile libere de electroni ai auxocromilor (—Ö—H) sînt conjugate cu electronii π ai nucleului aromatic, aşa cum se întîmplă şi în molecula simplă a fenolului. Prin

Scanned with OKEN Scanner

disocierea primei grupe HO (forma II), conjugarea se accentuează, legătura dintre atomul de oxigen și nucleul aromatic căpătînd caracter de dublă legătură.



În acest caz, nucleul aromatic a cărui grupă HO este disociată devine o sursă de electroni pentru atomul central de carbon, forma (II) (9.15) devenind similară formei chinoide (II) (9.13).

Reprezentările obținute prin îmbinarea teoriei ionice cu teoria cromoforă nu sînt, de cele mai multe ori, în concordanță cu toate observațiile experimentale. Totuși, din punctul de vedere practic al utilizării indicatorilor la determinarea *p*H-ului, aceste reprezentări pot fi folosite, chiar dacă nu avem certitudine asupra exactității lor.

B. Metode colorimetrice de determinare a *p*H-ului

Precizia măsurărilor colorimetrice ale *p*H-ului este mult mai mică decît a metodelor electrometrice. Există două feluri de metode de determinare a *p*H-ului, bazate pe utilizarea indicatorilor de culoare:

— metode colorimetrice care folosesc soluții tampon etalon;
— metode colorimetrice fără soluții tampon etalon.

1. Metoda colorimetrică cu soluții tampon etalon

Determinarea *p*H-ului cu ajutorul indicatorilor și cu utilizarea soluțiilor tampon se bazează pe compararea culorii soluției de analizat, în care s-a adăugat o cantitate mică de indicator, cu culoarea unei serii de soluții tampon cu *p*H cunoscut, în care s-a adăugat, de asemenea, aceeași cantitate de indicator.

Pentru aceasta se prepară o serie de soluții tampon, al căror *p*H diferă succesiv cu 0,2 unități, și se adaugă, în volume egale din aceste soluții tampon, mici cantități identice de indicator. Aceste soluții se introduc apoi în eprubete de aceleași dimensiuni, obținîndu-se astfel o gamă de culori. În soluția de analizat se adaugă aceeași cantitate de indicator, se toarnă într-o eprubetă identică cu cele de mai sus și culoarea acesteia se compară cu culorile seriei de etaloane cu *p*H cunoscut. Identitatea între culoarea probei de analizat și a unuia dintre etaloane presupune și identitatea *p*H-ului celor două soluții. Adeseori culoarea soluției de analizat este cuprinsă între culorile a două etaloane. În acest caz, determinarea va fi mai puțin precisă.

Se recomandă ca, la compararea culorii soluțiilor, aceasta să fie observată în straturi de aceeași grosime de lichid, de preferință în lungul eprubetei.

În cazul utilizării indicatorilor bicolori, mici diferențe în cantitatea acestora, adăugată în seria de etaloane și în probă nu provoacă erori mari, deoarece la un astfel de indicator se observă, de fapt, dife-

Scanned with OKEN Scanner

renţa dintre cele două culori. Dacă se folosesc, însă, indicatori cu o singură culoare, trebuie să se adauge exact aceeaşi cantitate de indicator în toate soluţiile.

Alegerea indicatorului. S-a arătat, înainte, că fiecărui indicator îi corespunde un domeniu de *p*H în care se face trecerea de la o formă la alta, însoţită de schimbarea culorii. Dacă una dintre formele indicatorului este mult mai intens colorată decît cealaltă, atunci intervalul de tranziţie se deplasează în mod corespunzător. Rezultă de aici că un indicator poate fi utilizat pentru determinarea colorimetrică a *p*H-ului numai într-un interval situat în jurul valorii $pH = pK_{HIn}$. Astfel, domeniul de utilizare pentru roşu cresol este de 7,65—8,45 *p*H, iar $pK = 8{,}1$; pentru albastru bromtimol, acest domeniu este 6,4—7,2 *p*H, iar $pK = 7{,}1$; pentru roşu fenol, 7,1—7,9 *p*H, iar $pK = 7{,}8$ [19].

Precizia măsurărilor colorimetrice de *p*H în apropierea valorii $pH = pK_{HIn}$ poate ajunge la $\pm 0{,}01$ unităţi de *p*H, ceea ce reprezintă o precizie foarte mare pentru această metodă.

Utilizarea indicatorului pentru măsurări de *p*H la valori depărtate de pK_{HIn}, sau a indicatorilor cu domeniu de viraj mare, care produc în mod obişnuit un schimb de culoare foarte gradat, nu este recomandată. În acest caz, măsurările sînt mult mai puţin precise.

De aceea se recomandă ca la alegerea indicatorului să se ţină seamă de cele de mai sus, evitînd folosirea unui număr mic de indicatori, care să acopere întregul domeniu.

Dacă nu se cunoaşte nici cu aproximaţie *p*H-ul soluţiei de măsurat este necesar să se facă în prealabil cîteva încercări cu diferiţi indicatori. Aceste încercări se pot executa pe o placă de porţelan cu adînciturі (utilizată în microanaliză), şi se alege indicatorul care, în prezenţa soluţiei de analizat, nu prezintă complet nici una dintre culorile celor două forme (forma disociată şi forma nedisociată).

De asemenea, pentru delimitarea aproximativă a *p*H-ului soluţiei de analizat pot fi utilizate amestecurile de indicatori numite indicatori universali.

În continuare se vor descrie cîţiva dintre cei mai utilizaţi indicatori universali:

— Indicatorul universal preparat din 0,02% verde bromcresol, 0,0045% roşu neutral, 0,05% *p*-nitro-fenol şi fenolftaleină în alcool. Culoarea oranj a acestui amestec de indicatori virează prin gri în albastru, apoi în verde la *p*H 4,5 şi apoi trece prin gri la roşu, la *p*H 8,5 [20].

— Indicatorul universal preparat din 15 ml dimetilamino-azobenzen 0,1%, 5 ml metil 0,1% şi 20 ml timol-ftaleină 0,1%. Adăugînd 0,1 ml din acest amestec de indicatori la 10 ml de soluţie de analizat se obţin următoarele culori, în funcţie de *p*H: roz la *p*H 2, roşu-oranj la *p*H 3, oranj la *p*H 4, galben-oranj la *p*H 5, galben la *p*H 6, galben-verde la *p*H 7, verde la *p*H 8, albastru la *p*H 9 şi violet la *p*H 10 [21].

— Indicatorul universal preparat din 0,1 g fenolftaleină, 0,2 g roşu metil, 0,3 g dimetilamino-azobenzen, 0,4 g albastru brom-timol şi 0,5 g albastru timol, dizolvate în 500 ml alcool etilic absolut, la care se adaugă hidroxid de sodiu exact cît este necesar pentru ca soluţia să capete culoarea galbenă. Indicatorul se colorează în roşu la *p*H 2, în portocaliu la *p*H 4, în galben la *p*H 6, în verde la *p*H 8 şi în albastru la *p*H 10 [22].

Scanned with OKEN Scanner

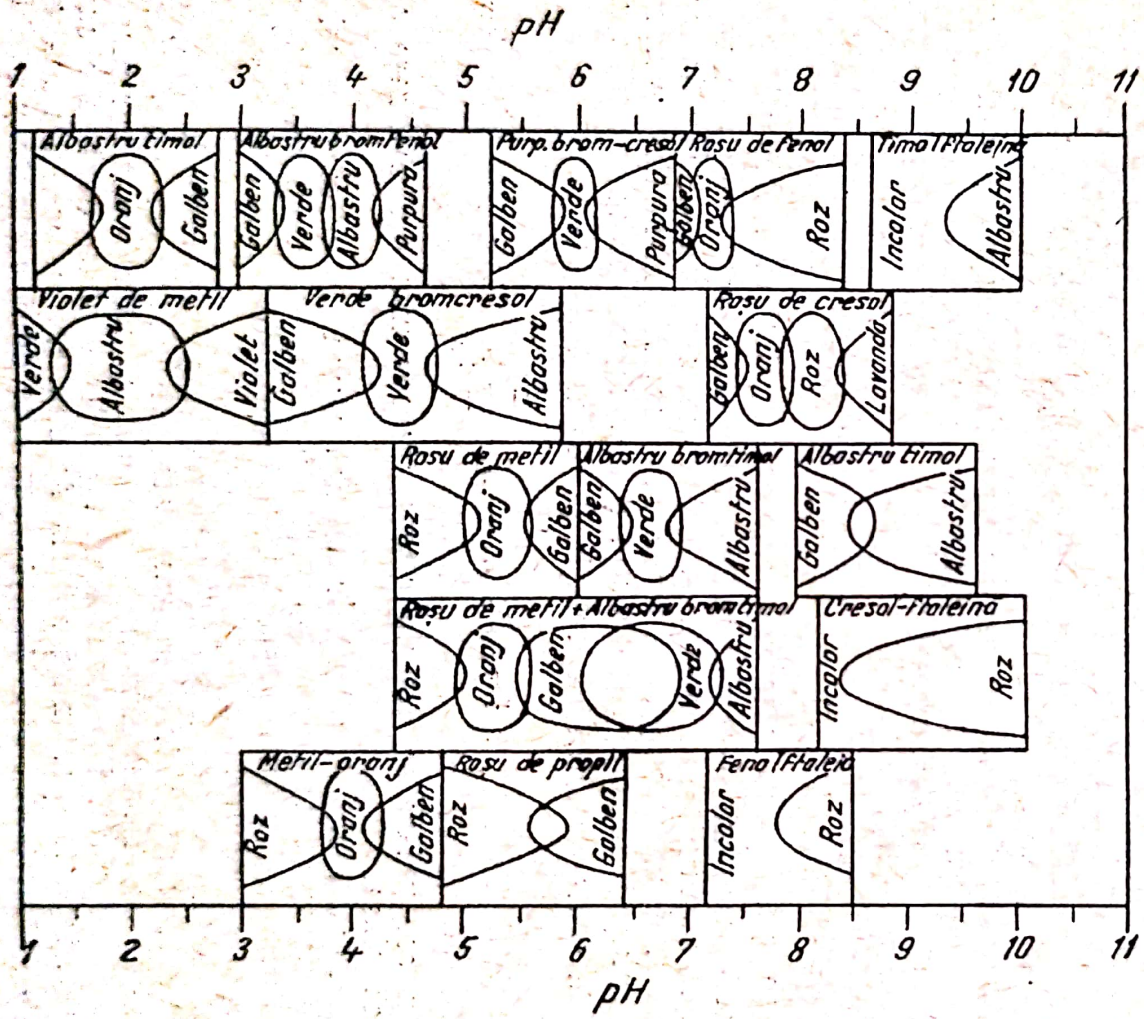


Fig. 9.1. Domeniul de viraj al cîtorva indicatori frecvent utilizați.

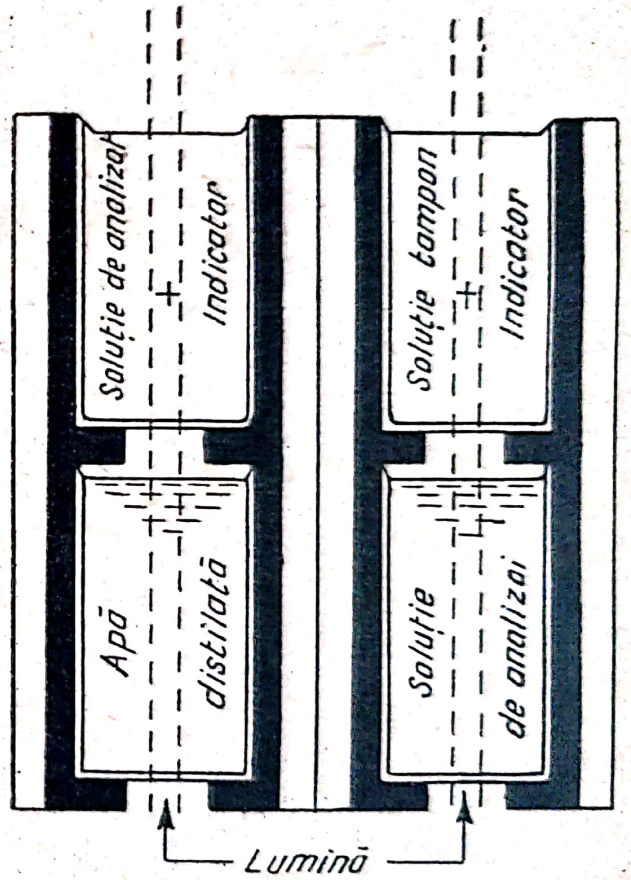


Fig. 9.2. Comparator Walpole.

— Indicatorul universal preparat dintr-un amestec de 60% alcool și 40% apă, care conține: 0,02% roșu metil, 0,04% albastru bromtimol, 0,04% albastru timol și 0,02% fenolftaleină. Adăugînd 0,25 ml de soluție indicator la 5 ml soluție de analizat se pot observa următoarele culori: roșu la *p*H 3, roșu-portocaliu la *p*H 4, portocaliu la *p*H 5, galben la *p*H 6, verde-galben la *p*H 7, verde-albastru la *p*H 8, violet la *p*H 10 și roșu-violet la *p*H 11 [23].

După ce, cu ajutorul unui amestec universal, se stabilește valoarea aproximativă a *p*H-ului soluției de analizat, se alege indicatorul cel mai potrivit domeniului de *p*H în care urmează să se efectueze măsurarea. În acest scop se pot folosi, cu rezultate bune, indicațiile din fig. 9.1 [24].

La determinarea *p*H-ului soluțiilor opalescente sau slab colorate trebuie luate precauțiuni deosebite. Este necesar, în acest caz, ca efectul absorbției luminii prin astfel de soluții să fie evitat, sau, mai exact, ca acest efect să fie identic atît în proba de măsurat cît și la probele etalon cu care se compară culoarea. Aceasta se poate face utilizînd un comparator de tip Walpole, reprezentat în fig. 9.2.

Prin umplerea și așezarea celor patru celule ale comparatorului așa cum se arată în figură, efectul opalescenței sau al unei slabe colorații inițiale a soluției de analizat este îndepărtat.

2. Metode colorimetrice fără soluții tampon

Aceste metode se bazează pe determinarea experimentală a gradului de neutralizare α al indicatorului, considerat ca un acid sau ca o bază slabă, și utilizînd relația:

$$pH = pK_{HIn} + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]} = pK_{HIn} + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \qquad (9.16)$$

în care pK_{HIn} este presupus cunoscut și, deci, valoarea *p*H poate fi astfel calculată. În cazul indicatorilor unicolori, α se poate determina cu ușurință prin măsurarea absorbției optice a soluției de indicator transformat integral în forma sa colorată. Considerînd extincția E_λ a soluției de indicator, complet transformat în forma colorată, ca fiind egală cu unitatea, relația (9.16) devine:

$$pH = pK_{HIn} + \lg \frac{E_\lambda}{1-E_\lambda}. \qquad (9.17)$$

În continuare se descriu cîteva metode mai des utilizate din această clasă.

a. *Metoda Bjerrum* [25]. În această metodă se folosește o celulă paralelipipedică de sticlă, despărțită în două compartimente de un perete diagonal; forma acestei celule, văzută de sus și din față, este reprezentată în fig. 9.3.

Unul dintre compartimente este umplut cu o soluție de indicator transformat complet în forma disociată, iar celălalt este umplut cu o soluție de aceeași concentrație de indicator, transformat complet în forma nedisociată. Deasupra acestei celule se poate deplasa o cuvă de sticlă îngustă, conținînd soluția de analizat în care s-a adăugat aceeași cantitate de indicator ca și în cele două compartimente ale

Scanned with OKEN Scanner

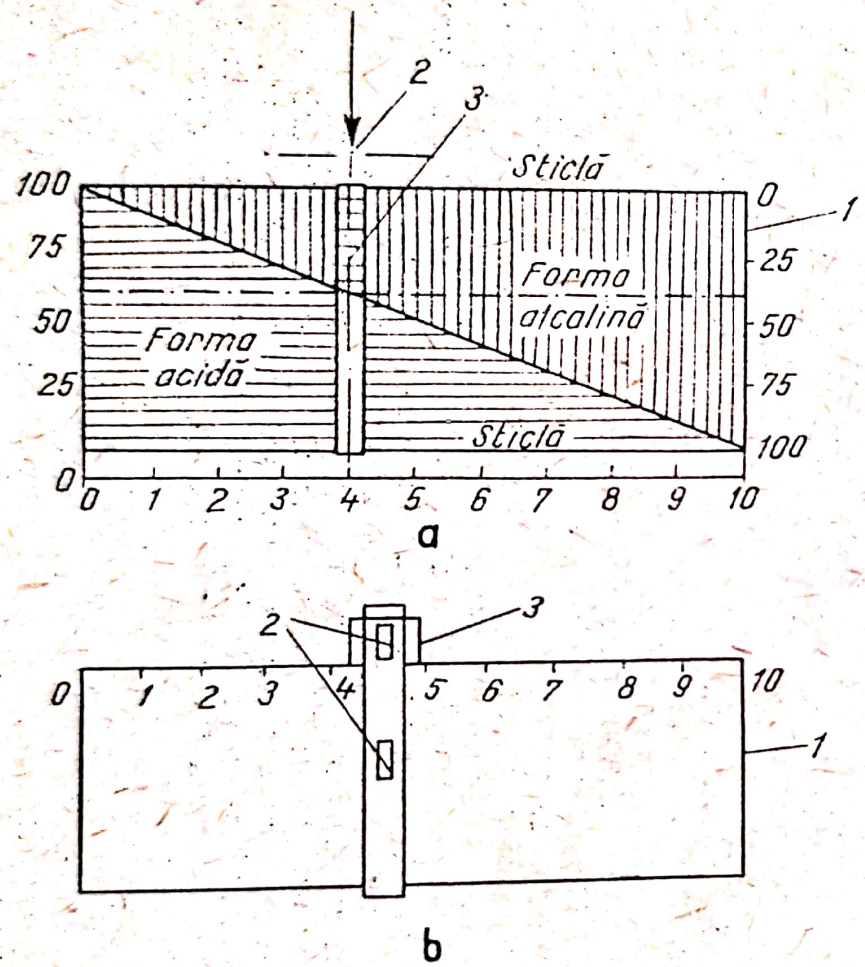


Fig. 9.3. Celulă Bjerrum:
a — vedere de sus; *b* — vedere din față; *1* — celulă; *2* — fantă; *3* — cuvă.

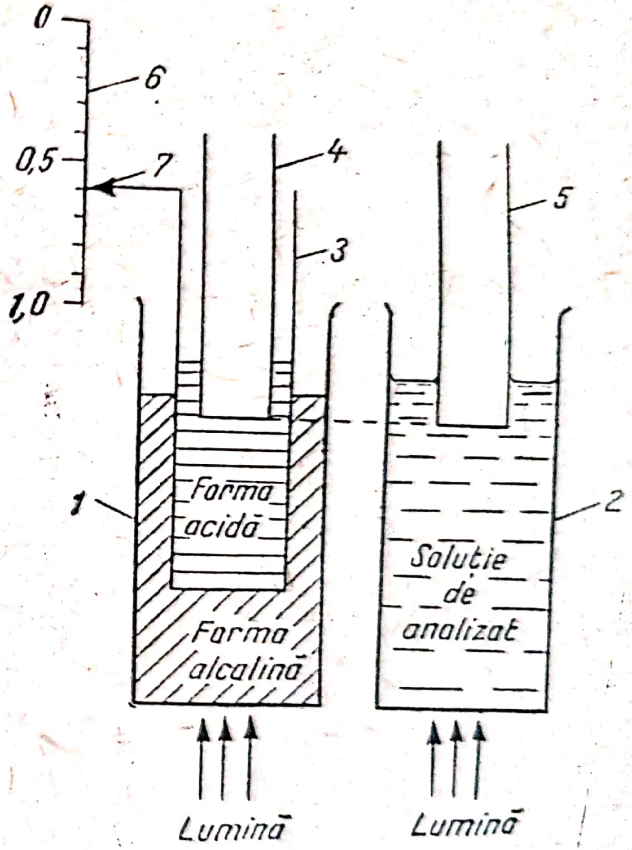


Fig. 9.4. Colorimetru Gillespie.

celulei. Grosimea stratului de lichid, în cuvă și în celulă, este aceeași. Deplasînd cuva în lungul celulei și privind printr-o fantă îngustă, se găsește poziția în care culoarea soluției din cuvă devine identică cu culoarea soluției din celulă. În această situație, gradul de neutralizare al indicatorului în soluția de analizat va fi dat de raportul grosimilor straturilor de soluție din cele două compartimente ale celulei.

Aparatul descris poate fi utilizat și pentru determinarea constantei de disociere a indicatorului, dacă aceasta nu este cunoscută anterior. În acest caz, în cuva aparatului se introduce o soluție tampon cu *p*H-ul cunoscut și se adaugă indicatorul analizat în aceeași concentrație cu cea din celulă. Se determină apoi poziția în care culoarea soluției din cuvă devine identică cu a soluției din celulă. O dată determinat astfel raportul $\frac{\alpha}{1-\alpha}$, *p*H-ul soluției fiind cunoscut, relația (9.16) permite calcularea constantei de disociere K_{HIn}.

b. *Metoda Gillespie* [26]. Principiul acestei metode este același ca și în metoda anterioară: determinarea gradului de neutralizare al unui indicator adăugat în soluția de cercetat. Aparatul utilizat este reprezentat schematic în fig. 9.4.

În celula de sticlă *2* se introduce soluția de analizat, în care s-a adăugat o cantitate anumită de indicator. În celula *1*, identică cu celula *2*, se introduce o soluție de indicator de aceeași concentrație ca și în proba de analizat, care este transformată complet în forma disociată, cu ajutorul cîtorva picături de hidroxid de sodiu. O soluție de aceeași concentrație în indicator, transformat complet în forma nedisociată prin adăugarea cîtorva picături de acid clorhidric, se introduce în celula *3*. Celula *3* este mobilă, putîndu-se mișca pe verticală. Pe aceasta este fixat un ac indicator *7*, care se mișcă o dată cu celula în fața cadranului gradat *6*. Celulele cilindrice *4* și *5* sînt utilizate, așa cum se va arăta mai jos, numai în cazul în care soluția de analizat este opalescentă sau are o culoare slabă. Celulele *1* și *2* sînt luminate în măsură egală de jos și, pentru compararea culorilor celor două celule, se privește pe deasupra. După ce celulele cilindrice *4* și *5* au fost așezate exact la aceeași înălțime, se ridică sau se coboară celula *3*, pînă cînd se obține egalarea culorilor, privind prin *4* și *5*. Celula *3* a fost așezată, în prealabil, astfel, încît atunci cînd este complet coborîtă (peretele său inferior vine în contact cu fundul celulei *1*), indicatorul *7* să indice pe cadranul *6* diviziunea 1; în momentul egalării culorilor, privind prin celulele *4* și *5*, pe cadran se va putea citi direct gradul de neutralizare al indicatorului în celula *2*.

Dacă soluția de analizat este opalescentă sau slab colorată, în celula *4* se introduce un volum din această soluție, fără să se adauge indicator, iar în celula *5* se introduce același volum de apă distilată (astfel încît înălțimea coloanei de lichid să fie identică în cele două celule). Principiul aparatului lui Gillespie a fost utilizat la fabricarea unor colorimetre speciale pentru determinarea *p*H-ului [27, 28].

c. *Metoda raportului de picături*. Această metodă, cea mai simplă metodă colorimetrică pentru determinarea *p*H-ului, a fost propusă pentru prima dată de Gillespie [29, 30]. Metoda raportului de picături este mai puțin precisă decît celelalte metode descrise; totuși, ea este recomandată pentru măsurările de serie, fiind cea mai rapidă și necesitînd o aparatură simplă, accesibilă oricărui laborator.

Scanned with OKEN Scanner

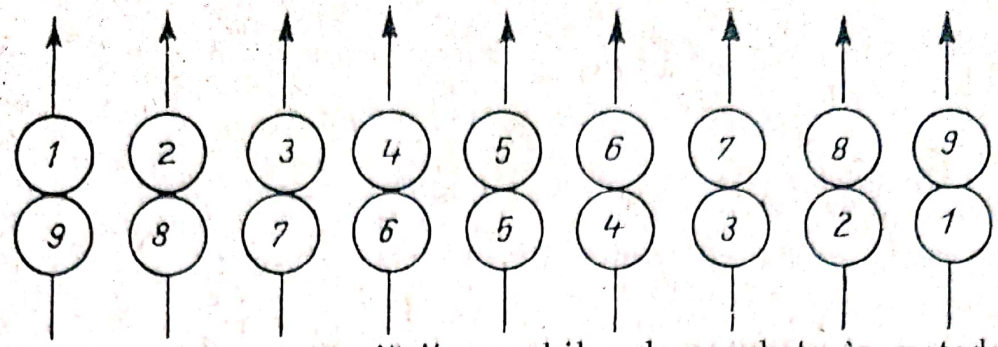


Fig. 9.5. Schema aranjării perechilor de eprubete în metoda raportului de picături.

În această metodă se folosesc două serii de eprubete cu același diametru, așezate într-un stativ astfel, încît două cîte două să se găsească una în spatele celeilalte și unite așa cum se arată în fig. 9.5.

În fiecare dintre aceste eprubete se introduc cu o pipetă cotată cîte 10 ml de apă distilată. Separat se prepară două soluții care conțin aceeași cantitate de indicator, una transformată complet în forma nedisociată, iar cealaltă, transformată complet în forma disociată. Cu ajutorul unei pipete se adaugă, apoi, în fiecare dintre cele zece perechi de eprubete, cîte zece picături din soluțiile de indicator disociat și nedisociat, după cum urmează:

— în prima pereche se adaugă o picătură din soluția de indicator nedisociat într-o eprubetă și nouă picături din soluția de indicator disociat în cealaltă;

— în a doua pereche se adaugă două picături din soluția de indicator nedisociat într-o eprubetă și opt picături din soluția de indicator nedisociat în cealaltă;

— în a treia pereche, trei picături și șapte picături etc.

În fața celor zece perechi de eprubete se așază o placă de carton negru în care s-au tăiat zece fante dreptunghiulare înguste, fiecare fantă în dreptul unei perechi de eprubete. Privind prin aceste fante, cînd lumina cade din spate în egală măsură pe fiecare pereche de eprubete, se observă o gamă de culori care corespund gradelor de neutralizare a indicatorului de la 10 la 90%.

Pentru determinarea *p*H-ului unei soluții oarecare se folosește o altă pereche de eprubete, dintre care în una se introduc 10 ml din soluția de analizat și zece picături dintr-o soluție pură de indicator, iar în cealaltă se introduce apă distilată, pentru a asigura aceeași grosime a stratului în drumul razelor de lumină. Se compară apoi culoarea căpătată de soluția de analizat cu culorile celor zece etaloane. Gradul de neutralizare al indicatorului în proba de analizat este dat de raportul de picături de indicator disociat și nedisociat în cele două eprubete ale etalonului cu aceeași culoare ca a soluției cercetate. *p*H-ul este calculat, apoi, cu formula:

$$pH = pK_{HIn} + \lg \frac{In^-}{HIn} = pK_{HIn} + \lg \frac{\text{numărul de picături în forma disociată}}{\text{numărul de picături în forma nedisociată}} \quad (9.18)$$

Exactitatea măsurărilor poate fi mult îmbunătățită prin utilizarea, în locul eprubetelor, a unor cuve cu baza dreptunghiulară (cuve de colorimetru) și prin compararea soluțiilor la un spectrofotometru.

Scanned with OKEN Scanner

Gillespie recomandă, pentru determinarea *p*H-ului prin metoda raportului de picături, să se folosească următorii indicatori: albastru brom-fenol (soluție 0,008%), roșu metil (soluție 0,008%), purpură brom-cresol (soluție 0,012%), albastru brom-timol (soluție 0,008%), roșu fenol (soluție 0,004%), roșu cresol (soluție 0,008%), albastru timol (soluție 0,008%). Forma nedisociată a indicatorului se obține adăugînd în soluțiile de indicator cîte o picătură de acid clorhidric 0,05 n la 10 ml soluție, în cazul în care se utilizează roșu metil, purpură brom-cresol, albastru brom-timol sau roșu fenol, și 1 ml acid clorhidric 0,05 n la 10 ml soluție, atunci cînd se utilizează albastru brom-fenol. În cazul folosirii roșului cresol sau a albastrului timol se adaugă o picătură de soluție KH_2PO_4 2% în locul acidului clorhidric, pentru a preîntîmpina apariția altor culori, provenite de la acizii acestor doi indicatori. Pentru apariția culorilor corespunzătoare formei disociate a indicatorului se recomandă adăugarea unei soluții de $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ (18 g/l) în cazul utilizării albastrului brom-fenol, a roșului metil, a purpurei brom-cresol sau a albastrului brom-timol, și soluție de Na_2CO_3 (1 g/l), pentru roșu fenol, albastru timol sau roșu cresol).

d. *Metoda colorimetrică cu indicator unicolor*. În această metodă, elaborată de Michaelis [31], se folosesc indicatori acizi monobazici, incolori în forma nedisociată și coloraţi în forma anionică. Autorul citat arată că intensitatea culorii unor astfel de indicatori, în soluții cu diferite valori ale *p*H-ului, comparată cu intensitatea culorii în soluție alcalină (cînd întreaga cantitate de indicator este transformată în forma anionică) constituie o măsură a gradului de neutralizare. În acest caz, dacă valoarea pH_{HIn} este cunoscută, valoarea *p*H-ului soluției poate fi calculată cu relația (9.17), în care E_λ reprezintă extincția soluției de analizat, măsurată în comparație cu soluția în care indicatorul este complet disociat și a cărei extincție este considerată egală cu unitatea. În tabela 9.2 se prezintă valorile $\lg \frac{E_\lambda}{1-E_\lambda}$ pentru diferite valori ale extincției E, măsurate în modul expus.

Tabela 9.2. Valorile raportului $\lg \frac{E_\lambda}{1-E_\lambda}$ în funcție de valorile extincției E

E	$\frac{E_\lambda}{1-E_\lambda}$	E	$\frac{E_\lambda}{1-E_\lambda}$
0,002	−2,62	0,14	−0,79
0,004	−2,40	0,18	−0,65
0,006	−2,22	0,20	−0,59
0,008	−2,07	0,25	−0,47
0,010	−2,00	0,35	−0,25
0,015	−1,80	0,40	−0,18
0,025	−1,60	0,50	0,00
0,04	−1,38	0,60	+0,20
0,06	−1,20	0,70	+0,38
0,08	−1,06	0,80	+0,60
0,10	−0,95	0,85	+0,75

Scanned with OKEN Scanner

La aceeași relație se poate ajunge, însă, și pe o cale indirectă, în modul următor:

— se adaugă, la un volum măsurat de soluție de analizat, o cantitate de soluție de indicator unicolor măsurată, de asemenea, cu o microbiuretă, pînă cînd soluția capătă o coloratie pală, dar ușor de observat;

— separat se adaugă, cu aceeași microbiuretă, soluție de indicator într-o soluție de NaOH 0,01 m, pînă cînd se obține aceeași intensitate de culoare ca a probei de analizat, cînd ambele soluții sînt aduse la același volum.

Astfel, dacă A ml de soluție de indicator au fost introduși în proba de analizat și B ml din aceeași soluție au fost introduși în soluția de NaOH pînă la egalarea intensităților de culoare, înseamnă că din cei A ml de reactiv, B ml au fost transformați în forma disociată colorată. Rezultă, deci, că gradul de neutralizare al indicatorului acid unicolor în proba de analizat este dat de raportul B/A și deci:

$$pH = pK_{HIn} + \lg \frac{B}{A} \cdot \qquad (9.19)$$

Această relație a fost verificată de Michaelis pentru o serie de indicatori unicolori, ca: α-dinitro-fenol, β-dinitro-fenol, γ-dinitro-fenol, *p*-nitro-fenol și *m*-nitro-fenol. Acești cinci indicatori pot acoperi domeniul cuprins între *p*H 1,7 și 9,0, așa cum se vede în tabela 9.3.

Pentru folosirea acestor indicatori în determinările de *p*H, aplicînd formula (9.19), se dau, în tabela 9.4 valorile pK_{HIn} ale acestora, la diferite temperaturi.

Tabela 9.3. Caracteristicile unor indicatori

Indicatorul	Domeniul de *p*H	Soluția
α-Dinitro-fenol	2,0—4,7	Apoasă saturată
β-Dinitro-fenol	1,7—4,4	0,05% în apă
γ-Dinitro-fenol	4,0—6,0	Apoasă saturată
p-Nitro-fenol	4,7—7,9	0,1% în apă
m-Nitro-fenol	6,3—9,0	0,3% în apă

Tabela 9.4. Valorile pK_{HIn} pentru indicatorii lui Michaelis

Temperatura °C	α-Dinitro-fenol	β-Dinitro-fenol	γ-Dinitro-fenol	*p*-Nitro-fenol	*m*-Nitro-fenol
5	4,13	3,76	5,21	7,33	8,44
10	4,11	3,74	5,18	7,27	8,39
15	4,08	3,71	5,15	7,22	8,35
20	4,05	3,68	5,14	7,16	8,31
30	3,99	3,62	5,09	7,04	8,22
40	3,93	3,56	5,04	6,93	8,15
50	3,88	3,51	4,99	6,81	8,07

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 9.5. Valorile *p*H-ului corespunzătoare aceleiași intensități de culoare pentru indicatorii lui Michaelis

Indicatorul	Soluția	*p*H-ul soluțiilor permanente											
α-Dinitro-fenol	0,1 : 200	0,2	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	—
p-Nitro-fenol	0,1 : 200	—	5,2	5,4	5,6	5,75	5,9	6,05	6,2	6,35	6,5	6,6	6,67
p-Nitro-fenol	0,1 : 300	5,6	5,7	5,9	6,1	6,25	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,65
p-Nitro-fenol	0,1 : 600	5,9	6,0	6,2	6,45	6,6	6,8	7,05	7,35	7,75	—	—	—
m-Nitro-fenol	0,3 : 100	6,7	6,8	7,0	7,1	7,3	—	—	—	—	—	—	—
m-Nitro-fenol	0,1 : 150	7,4	7,45	7,7	7,9	8,15	—	—	—	—	—	—	—
m-Nitro-fenol	0,1 : 300	7,75	7,8	8,1	8,4	—	—	—	—	—	—	—	—
m-Nitro-fenol	0,1 : 600	8,17	8,35	8,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Pentru a simplifica lucrul practic, la determinările cu indicatori unicolori, Bresslau [32] propune utilizarea unor soluții permanente de comparație. Deoarece culorile formelor disociate ale indicatorilor lui Michaelis sînt identice, se poate prepara o serie de etaloane de comparație în care indicatorul este adăugat la soluții tampon cu *p*H cunoscut. În acest scop se pot folosi indicațiile din tabela 9.5, în care sînt date valorile *p*H-ului corespunzătoare la aceeași intensitate de culoare (pe coloanele din tabelă) pentru indicatorii lui Michaelis. După aceste indicații se pot prepara o serie de 15—20 de etaloane permanente, iar pentru proba de analizat se folosește indicatorul adecvat domeniului de *p*H corespunzător.

Prin comparare se stabilește etalonul a cărui culoare este identică cu a probei măsurate, iar trecerea la valoarea reală de *p*H se face cu ajutorul tabelei 9.5.

Bresslau indică, de asemenea, posibilitatea de a se prepara etaloane permanente cu soluții de cromat-bicromat de potasiu. Tabele de comparație ale acestor etaloane cu soluțiile de indicatori sînt date în cartea lui Kolthoff [1].

3. Determinarea colorimetrică a *p*H-ului în volume mici de soluție

Volumul soluției al cărei *p*H trebuie măsurat este adeseori foarte mic și, deci, metodele descrise mai sus nu pot fi utilizate în acest scop. Au fost propuse, de aceea, micrometode care permit determinarea *p*H-ului în volume de cîteva picături. Dintre acestea, cele mai utilizate sînt: a) metoda în pată și b) metoda capilarelor.

a. *Metoda în pată*, propusă de Felton [33], constă în compararea

Scanned with OKEN Scanner

culorii pe care o capătă o picătură din soluţia de analizat, la care s-a adăugat o picătură dintr-un indicator adecvat, cu o serie de coloraţii obţinute prin adăugarea unei picături din acelaşi indicator la cîte o picătură dintr-o serie de soluţii tampon cu *p*H cunoscut. Volumul picăturilor trebuie să fie totdeauna acelaşi.

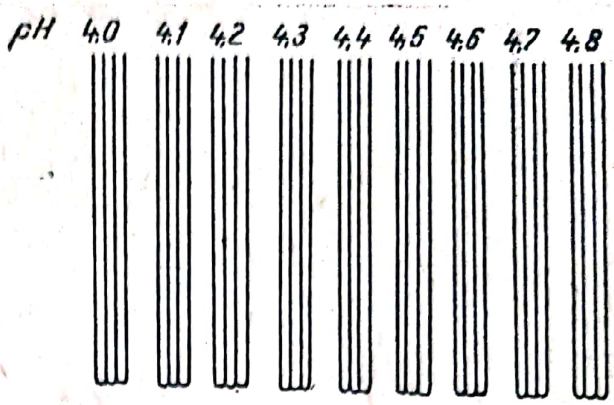


Fig. 9.6. Sistem de capilare cu soluţii etalon.

b. *Metoda capilarelor* a fost propusă de Ellis [34] şi foloseşte sistemul de capilare reprezentat în fig. 9.6. În fiecare dintre grupele de cîte trei capilare se găseşte o soluţie tampon cu *p*H-ul cunoscut, la care se adaugă cantităţi egale de indicator. Folosind o serie de soluţii tampon cu valori de *p*H care diferă cu 0,1 unităţi, se obţine un număr de etaloane cu diferite coloraţii. Proba de analizat, luată într-un vas cu dimensiuni mici, este amestecată cu o soluţie de indicator, astfel încît să aibă o concentraţie egală cu cea din soluţiile etalon. După amestecare, soluţia se introduce într-o pipetă capilară şi se compară cu seria de etaloane.

C. Determinarea spectrofotometrică a *p*H-ului

Dacă se înregistrează spectrele de absorbţie ale unor soluţii care conţin cantităţi egale dintr-un indicator bicolor, dar care au valori diferite ale *p*H-ului, se constată următoarele:

— maximele benzilor de absorbţie corespunzătoare celor două forme colorate ale indicatorului nu sînt deplasate la schimbarea *p*H-ului.

— intensităţile acestor benzi de absorbţie se măresc sau se micşorează, însă, în funcţie de schimbarea *p*H-ului. Evident, pe măsură ce *p*H-ul soluţiei creşte, intensitatea benzii corespunzătoare formei disociate a indicatorului se măreşte, şi, invers, intensitatea benzii corespunzătoare formei nedisociate se micşorează. De obicei, cele două benzi de absorbţie se suprapun într-o regiune a spectrului cuprinsă între maximele de absorbţie. Există, deci, o lungime de undă la care coeficientul molar de absorbţie al celor două forme colorate are aceeaşi valoare. Cum concentraţia indicatorului este aceeaşi în toate soluţiile, la lungimea de undă corespunzătoare egalităţii celor doi coeficienţi de absorbţie, toate soluţiile vor avea aceeaşi intensitate de absorbţie. Dacă spectrele de absorbţie ale soluţiilor preparate ca mai sus sînt înregistrate pe aceeaşi diagramă, ele vor trece toate prin acelaşi punct la această lungime de undă. Punctul de egală intensitate optică obţinut astfel se numeşte punct izosbestic şi el caracterizează echilibrul reversibil dintre doi compuşi coloraţi în soluţie (fig. 9.7).

În fig. 9.7 se reprezintă spectrele de absorbţie ale soluţiilor echimolare de eriocrom-cianin R la diferite valori ale *p*H-ului, între 10,4 şi 12. În această figură, punctul izosbestic corespunzător lungimii

Scanned with OKEN Scanner

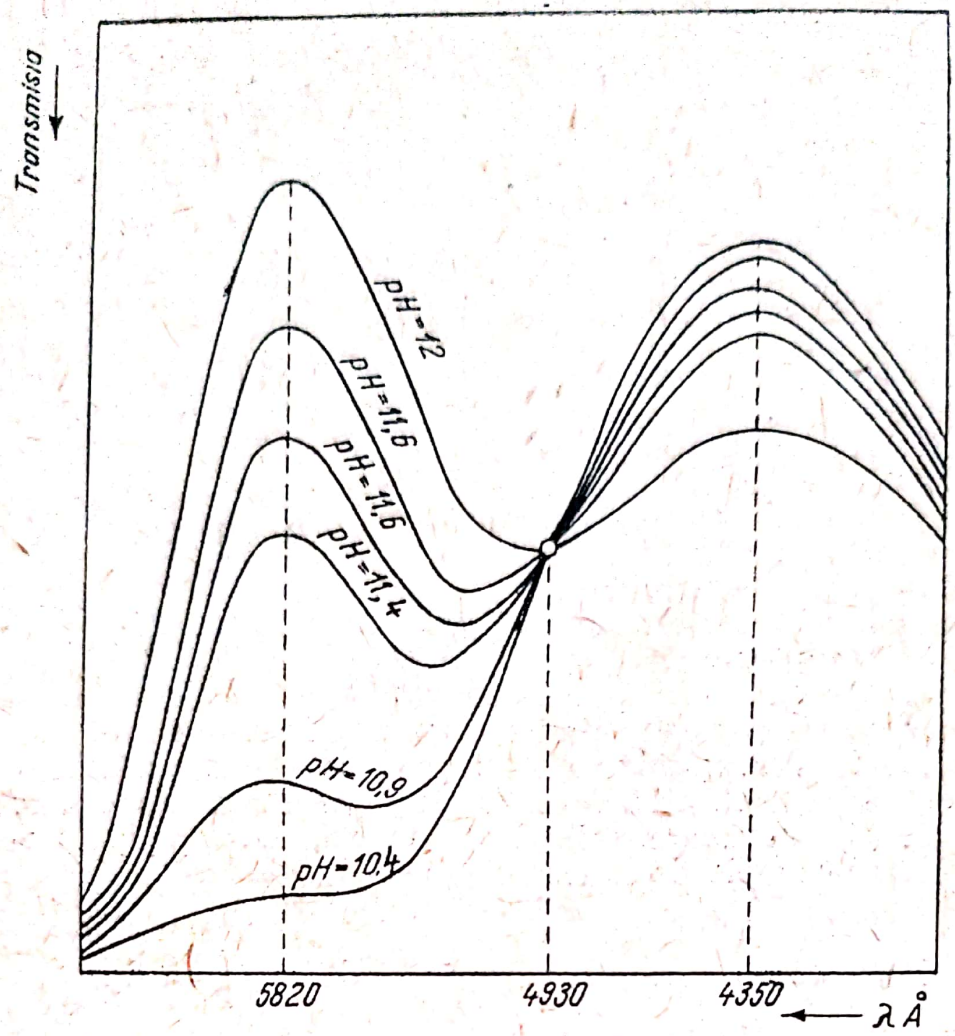


Fig. 9.7. Spectrele de absorbţie ale soluţiei de eriocrom-cianin R (10^{-4} m) la diferite valori de *p*H.

de undă λ=4 930Å caracterizează echilibrul existent în soluţie între forma colorată în galben cu maximul de absorbţie la 4 350 Å şi cea colorată în violet cu maximul de absorbţie la 5 820 Å. Din această diagramă rezultă, de asemenea, că, pe măsură ce *p*H-ul soluţiei creşte, intensitatea benzii de absorbţie corespunzătoare formei violete se măreşte, iar intensitatea benzii formei galbene se micşorează.

Pe baza acestor observaţii, Brode [35] a arătat că se pot folosi variaţiile intensităţii de absorbţie în regiunea maximelor pentru determinarea *p*H-ului. După Brode, curba care reprezintă variaţia intensităţii de absorbţie în funcţie de *p*H-ul soluţiei poate constitui o bună curbă etalon pentru determinarea *p*H-ului. În acest scop, la proba de analizat se adaugă aceeaşi cantitate de indicator ca şi în probele etalon, se măsoară intensitatea de absorbţie la lungimea de undă la care s-au măsurat şi etaloanele, şi, cu ajutorul curbei etalon, se citeşte *p*H-ul corespunzător.

Măsurările se pot face pe una dintre cele două lungimi de undă care corespund maximelor benzilor de absorbţie, iar pentru curba etalon se va folosi o serie de amestecuri tampon cu *p*H cunoscut.

În tabela 9.6 sînt date lungimile de undă corespunzătoare maximelor benzilor de absorbţie pentru cîţiva indicatori, iar în fig. 9.8

Tabela 9.6. Lungimile de undă ale maximelor benzilor de absorbție pentru cîțiva indicatori mai frecvent utilizați

Indicatorul	Lungimea de undă Å	Indicatorul	Lungimea de undă Å
Albastru timol	5 440	Roșu cresol	5 720
Albastru brom-fenol	5 920	Roșu fenol	5 580
Roșu metil	5 300	Albastru timol	5 960
Roșu clor-fenol	5 730	Purpură de *m*-cresol	5 800
Purpură brom-cresol	5 910	Roșu neutru	5 330
Verde brom-cresol	6 170	Fenolftaleină	5 530
Albastru brom-timol	6 170	Timol-ftaleină	5 980

este dată variația cu *p*H-ul a extincției, la lungimea de undă corespunzătoare maximului benzii caracteristice a majorității indicatorilor din tabela 9.6.

Cu ajutorul acestei diagrame se poate alege indicatorul adecvat domeniului în care urmează să se efectueze măsurările de *p*H.

Utilizînd aceleași observații ca și Brode, Holmes [36] propune o metodă similară de determinare a *p*H-ului pe cale spectrofotometrică. Autorul citat determină raportul extincțiilor la lungimile de undă corespunzătoare maximelor celor două benzi de absorbție, pentru diferite valori ale *p*H-ului. Șirul acestor rapoarte corespunzătoare la diferite valori de *p*H înlocuiesc, în acest caz, curba etalon din metoda lui Brode.

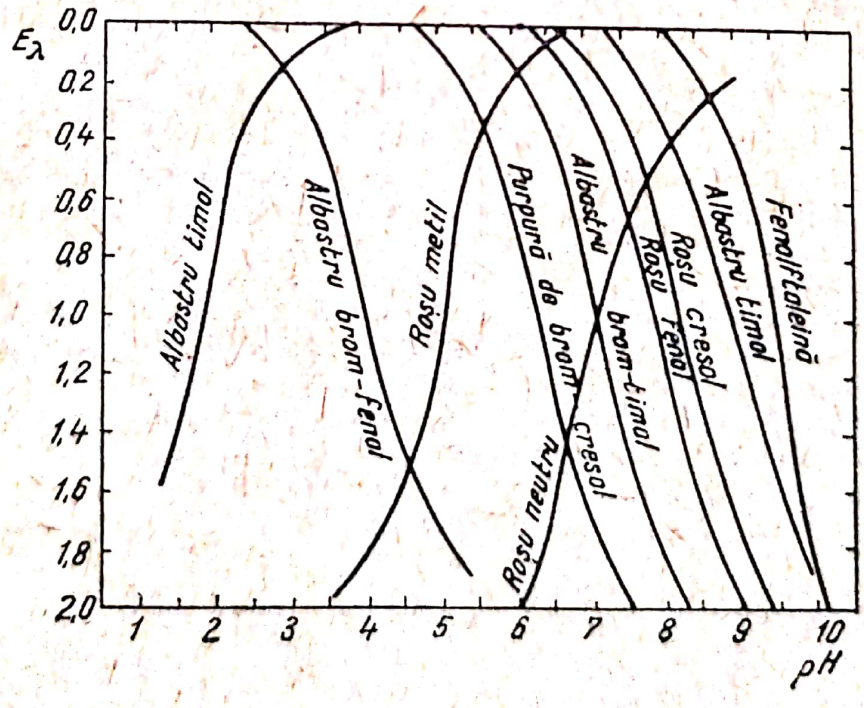


Fig. 9.8. Variația cu *p*H-ul a extincției, la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție, pentru cîțiva indicatori mai frecvent utilizați.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda lui Holmes a fost extinsă la numeroase măsurări de pH în domeniul biologiei [37].

Cele două metode spectrofotometrice descrise prezintă dezavantajul că, atît în soluţiile etalon, cît şi în proba de analizat, concentraţia indicatorului trebuie să fie aceeaşi. Pentru a înlătura acest inconvenient, Vlès [38] recomandă măsurarea coeficientului molar de extincţie ε_λ al indicatorului, la lungimile de undă corespunzătoare celor două maxime de absorbţie, şi calcularea pH-ului cu ajutorul relaţiei:

$$pH = K_{HIn} \frac{E_{\lambda_1} - \varphi\varepsilon_{\lambda_1}}{\varphi\varepsilon_{\lambda_2} - E_{\lambda_2}} \quad (9.20)$$

în care K_{HIn} este constanta de disociere a indicatorului, E_{λ_1} şi E_{λ_2} sînt extincţiile soluţiei la cele două lungimi de undă, ε_{λ_1} şi ε_{λ_2} sînt coeficienţii molari de extincţie, iar φ este dat de expresia:

$$\varphi = \frac{E_{\lambda_1} c_1 + E_{\lambda_2} c_2}{\varepsilon_{\lambda_1} c_1 + \varepsilon_{\lambda_2} c_2} \quad (9.21)$$

Relaţia (9.20) este valabilă, însă, numai în cazul în care suma concentraţiilor $c_1 + c_2$ rămîne constantă; or, acest lucru se întîmplă, de fapt, în soluţia de indicator, deoarece forma disociată este în echilibru cu forma nedisociată. Metoda a dat rezultate bune, utilizînd indicatorii: roşu cresol şi albastru brom-timol. Încercările făcute cu roşu metil şi cu cristal-violet nu au dat rezultate satisfăcătoare.

Determinările de extincţie ale soluţiilor în metodele descrise se fac cu ajutorul unui spectrofotometru sau al unui fotocolorimetru.

Exactitatea metodelor spectrofotometrice este cu mult mai mare decît a metodelor colorimetrice, la care compararea culorilor se face cu ochiul liber.

Bibliografie

1. Kolthoff I. M., Rosenblum C., Acid-Base Indicators, Mac Millan, New York (1937).
2. Kolthoff I. M., Stenger V. A., Volumetric Analysis, Interscience, New York-London, Vol. I, 1942, p. 92.
3. Clark W. M., The Determination of Hydrogen Ions, Williams and Wilkins, Baltimore, 1928.
4. Gold V., pH Measurements, Methven, London, 1956.
5. Kortüm G., Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955.
6. Britoon H. T. S., Hydrogen Ions, Chapman and Hall Ltd., London, 1955.
7. Liteanu C., Chimie analitică cantitativă — Volumetria, ed. 2, Editura tehnică, Bucureşti, 1962.
8. Ostwald W., Die Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 1894, p. 104.
9. Hantzsch A., Z. phys. Chem. **72**, 362 (1910).
10. Beruthsen, Chem. Zeit., 1956 (1892).
11. Friedländer, Ber. **32**, 575 (1899).

Scanned with OKEN Scanner

12. Wizinger R., Organische Farbstoffe, Berlin-Bonn, 1933.
13. Remart-Lucas P., Société Chimique de France-Conférences, Masson-Paris, 1945, p. 189.
14. Rădulescu D., Z. phys. Chem. *B5*, 177 (1929).
15. Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta., **20**, 490 (1937).
16. Lubs H. A., Acree S. F., J. Am. Chem. Soc., **38**, 2772 (1916).
17. White E. C., Acree S. F., J. Am. Chem. Soc. **39**, 648 (1917); **40**, 1092 (1918).
18. Lund H., Kgl. Danske Videnskab. Selskab., **6**, 11 (1931).
19. Sanders J. T., Proc. Camb. Phil. Soc. **1**, 31 (1932).
20. Smith E. L., Pharm. J. **71**, 101 (1930).
21. Kolthoff I. M., Acid-Base Indicators, Mac Millan, New York, 1937, p. 172.
22. Bogen E., J. Am. Med. Assoc. **89**, 199 (1927).
23. Crumb Mc., Ind. Eng. Chem., Anal. Edn. **15**, 233 (1931).
24. Dovis H. L., Salisbury I., Ind. Eng. Chem., Anal. Edn. **1**, 2 (1929).
25. Bjerrum N., Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierung, Stuttgart, 1914.
26. Gillespie L. J., J. Bact. **6**, 399 (1921).
27. Beaver J. J., J. Optical Soc. Am. **18**, 41 (1929).
28. Thiel A., Sitzb. Ges. Naturwiss. Marberg, **65**, 159 (1930).
29. Gillespie L. J., J. Am. Chem. Soc., **42**, 742 (1920).
30. Hastings A. B., Sendroy J., Robson W., J. Biol. Chem. **65**, 381 (1925).
31. Michaelis L., Gyemant A., Biochem. Zeitsch. **109**, 165 (1920).
32. Bresslau E., Arch. Hydrobiologie, **15**, 585 (1922).
33. Felton L. D., J. Biol. Chem. **46**, 299 (1921).
34. Ellis E., brev. brit., 235 458 (1924).
35. Brode W. R., J. Am. Chem. Soc. **46**, 581 (1924).
36. Holmes W. C., J. Am. Chem. Soc. **46**, 627 (1924).
37. Hirch E. J., J. Biol. Chem. **63**, 55 (1925).
38. Vlès F., Compt. rend., **180**, 584 (1925).

Scanned with OKEN Scanner

Anexă

Tabela 1. Valoarea produsului ionic al apei K_{H_2O}, la diferite temperaturi

Temperatura °C	$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	$-\lg K_{H_2O}$	Temperatura °C	$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$	$-\lg K_{H_2O}$
0	0,1139	14,943	35	2,089	13,680
5	0,1846	14,734	40	2,919	13,535
10	0,2920	14,535	45	4,018	13,396
15	0,4505	14,346	50	5,474	13,262
20	0,6809	14,167	55	7,297	13,137
25	1,008	13,996	60	9,614	13,017
30	1,469	13,833			

Tabela 2. Constantele ecuației Debye-Hückel, pentru diferite temperaturi[1])

Temperatura °C	A		B	
	în sistem molar	în sistem molal	în sistem molar	în sistem molal
0	0,4883	0,4883	0,3241	0,3241
5	0,4921	0,4921	0,3249	0,3249
10	0,4961	0,4960	0,3258	0,3258
15	0,5002	0,5000	0,3267	0,3266
20	0,5046	0,5042	0,3276	0,3273
25	0,5092	0,5085	0,3286	0,3281
30	0,5141	0,5130	0,3297	0,3290
35	0,5190	0,5175	0,3307	0,3297
40	0,5241	0,5221	0,3318	0,3305
45	0,5296	0,5270	0,3330	0,3314
50	0,5351	0,5319	0,3341	0,3321
55	0,5410	0,5371	0,3353	0,3329
60	0,5471	0,5425	0,3366	0,3338
65	0,5534	0,5480	0,3379	0,3346
70	0,5599	0,5537	0,3392	0,3354
75	0,5668	0,5596	0,3406	0,3362
80	0,5739	0,5658	0,3420	0,3372
85	0,5814	0,5722	0,3434	0,3380
90	0,5891	0,5788	0,3450	0,3390
95	0,5972	0,5857	0,3466	0,3399
100	0,6056	0,5929	0,3482	0,3409

[1]) Parametrul dimensional a_i a fost exprimat în angströmi.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela. 3. Valorile 2,30259 $RT/\mathcal{F}$ la diferite temperaturi

Temperatura °C	2,30259 $RT/\mathcal{F}$ V *abs*	Temperatura °C	2,30259 $RT/\mathcal{F}$ V *abs*
0	0,054196	50	0,064116
5	0,055188	55	0,065108
10	0,056180	60	0,066100
15	0,057172	65	0,067092
20	0,058164	70	0,068084
25	0,059156	75	0,069076
30	0,060148	80	0,070068
35	0,061140	85	0,071060
40	0,062132	90	0,072052
45	0,063124	95	0,073044
		100	0,074036

$R = 8{,}31439$ J·grad^{-1}.mol^{-1}; $\mathcal{F} = 96\,493{,}1$ C·val^{-1};
$T = t°C + 273{,}160$.

Tabela 4. Coeficientul mediu de activitate în sistem molal pentru cîţiva electroliţi în soluţie apoasă, la 25° C

m	HCl	H_2SO_4	KCl	NaCl	LiCl	KOH	Na_2SO_4	$BaCl_2$	$CaCl_2$
0,001	0,965	—	—	—	—	—	—	—	0,888
0,002	0,935	—	—	—	—	—	—	—	0,850
0,005	0,928	—	0,926	—	—	—	—	—	0,785
0,01	0,904	—	0,899	—	—	—	—	0,725	0,725
0,02	0,874	—	0,865	—	—	—	—	0,659	0,658
0,05	0,829	—	0,809	0,833	0,838	0,799	—	0,556	0,570
0,1	0,795	0,343	0,762	0,789	0,797	0,759	0,599	0,496	0,515
0,2	0,766	0,268	0,715	0,742	0,774	0,711	0,506	0,440	0,581
0,5	0,757	0,193	0,654	0,683	0,742	0,686	—	0,396	0,519
1,0	0,810	0,161	0,605	0,659	0,775	0,705	0,327	0,399	0,715

Tabela 5. Constanta dielectrică a cîtorva dizolvanţi

Dizol antul	Temperatura °C	Constanta dielectrică	Dizolvantul	Temperatura °C	Constanta dielectrică
Apă	25	78,54	Acetonitril	20	37,5
Apă grea	25	78,25	Amoniac lichid	−77,7	25
Etanol	25	24,3	Tetraclorură		
Metanol	25	32,63	de carbon	25	2,228
Acetonă	25	20,70	Cloroform	20	4,806
Benzen	25	2,274	Glicerină	25	42,5
Eter etilic	20	4,34	Nitrobenzen	25	34,82
Piridină	25	12,3	Formamidă	20	109
Anilină	20	6,89	Acid formic	16	58,5
Acid acetic	20	6,15	Ciclohexan	25	2,015

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6. Presiunea de vapori a apei la diferite temperaturi

Temperatura °C	Presiunea de vapori mm Hg/0°C	Temperatura °C	Presiunea de vapori mm Hg/0°C
0	4,6	55	118,1
5	6,5	60	149,4
10	9,2	65	187,6
15	12,8	70	233,7
20	17,5	75	289,1
25	23,8	80	355,2
30	31,8	85	433,6
35	42,2	90	525,9
40	55,3	95	634,0
45	71,90	100	760,0
50	92,5		

Tabela 7. Domeniul de viraj pentru cîțiva dintre cei mai utilizați indicatori

Indicatorul	Domeniul de viraj *p*H	Culoarea acid-bază
Albastru timol	1,2— 2,8	roșu — galben
Tropeolin 00	1,3— 3,2	roșu — galben
Roșu de chinaldină	1,4— 3,2	incolor — roșu
β - Dinitro-fenol	1,7— 4,4	incolor — galben
α - Dinitro-fenol	2,0— 4,7	incolor — galben
Galben dimetil	2,9— 4,0	roșu — galben
Metil-oranj	3,1— 4.4	roșu — oranj-galben
Albastru brom-fenol	3,0— 4,6	galben — purpură
Roșu Congo	3,0— 5,2	albastru-violet — roșu
Verde brom-cresol	3,8— 5,4	galben — albastru
γ - Dinitro-fenol	4,0— 6,0	incolor — galben
Roșu metil	4,4— 6,2	roșu — galben
Roșu clor-fenol	4,8— 6,4	galben — roșu
p - Nitro-fenol	5,0— 7,0	incolor — roșu
Purpură brom-cresol	5,2— 6,8	galben — purpuriu
Alizarin S	5,5— 6,8	galben — roșu
Albastru brom-timol	6,0— 7,6	galben — albastru
Acid rozolic	6,0— 7,6	galben — roșu
Roșu fenol	6,4— 8,2	galben — roșu
Roșu neutru	6,8— 8,0	roșu — galben
m - Nitro-fenol	6,3— 9,0	incolor — galben
Roșu cresol	7,0— 8,8	galben — roșu
Purpură m-cresol	7,6— 9,0	roz-galben — verde
Curcumină	7,8— 9,2	galben — roșu-brun
Albastru timol	8,0— 9,6	galben — albastru
Fenolftaleină	8,0— 9,8	incolor — roșu-violet
Timol-ftaleină	9,3—10,5	incolor — albastru
Albastru de Nil	9,0—10,4	albastru — roșu
Galben de alizarină	10,1—11,1	galben — liliac
Nitramină	10,8—12,8	incolor — oranj-brun
Tropeolin 0	11,1—12,7	galben — oranj
Trinitro-benzen	12,0—14,0	incolor — oranj
Acid trinitro-benzoic	12,0—13,4	incolor — roșu-oranj

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8 Coeficientul de temperatură al constantei de echilibru pentru cîțiva electroliți slabi

Electrolitul	Constanta	$-\frac{\partial \lg K}{\partial T}$
Acid acetic	K_a	+0,0002
Acid boric	K_a	−0,0082
Acid carbonic	K_{a_2}	−0,0086
Acid oxalic	K_{a_2}	+0,0041
Acid *o*-ftalic	K_{a_1}	+0,0016
	K_{a_2}	+0,0012
Acid succinic	K_{a_1}	−0,0019
	K_{a_2}	+0,0003
Amoniac	K_b	−0,0026
Metil-amină	K_b	−0,0010
Glicină	K_a	−0,0028
	K_b	−0,0067

Tabela 9. Variația coeficientului mediu de activitate cu temperatura pentru cîțiva electroliți tari la diferite tării ionice μ

Electrolitul	$-\frac{\partial \lg f_{\pm}}{\partial T}$		
	$\mu = 0,01$	$\mu = 0,05$	$\mu = 0,1$
KCl	−0,00007	−0,00010	−0,00011
NaCl	−0,00007	−0,00012	−0,00013
HCl	−0,00009	−0,00018	−0,00025
NaOH	−0,00008	−0,00014	−0,00016

Tabela 10 Valorile t.e.m. ale celulei (Pt)|H_2|HCl(m)|AgCl|Ag, la diferite temperaturi, după Greeley [1]

°C \ m	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,5
25	0,57904	0,49838	0,46411	0,41932	0,38576	0,35228	0,27245
60	0,5953	0,5055	0,4672	0,4174	0,3802	0,3435	0,2546
90	0,6036	0,5063	0,4648	0,4107	0,3705	0,3310	0,2357
125	0,6063	0,5023	0,4571	0,3982	0,3543	0,3112	0,2085

[1] R. S. Greeley, W. T. Smith, R. W. Stoughton, M. H. Lietzke., J. Am. Chem. Soc. Md, 64, 652 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 11. Corecțiile ΔE, în mV, ale t.e.m. măsurate cu electrodul de hidrogen, la diferite presiuni și temperaturi

Presiunea mm Hg	Temperatura, °C																			
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
720	0,71	0,76	0,82	0,89	0,99	1,13	1,30	1,52	1,81	2,18	2,67	3,30	4,12	5,18	6,60	8,51	11,17	15,06	21,35	34,55
725	0,63	0,67	0,73	0,81	0,91	1,03	1,20	1,42	1,71	2,07	2,56	3,18	3,99	5,05	6,45	8,34	10,96	14,79	20,95	33,66
730	0,55	0,59	0,65	0,72	0,82	0,94	1,11	1,32	1,61	1,97	2,45	3,06	3,87	4,91	6,30	8,17	10,76	14,53	20,57	32,81
735	0,47	0,51	0,56	0,63	0,73	0,85	1,02	1,23	1,51	1,87	2,34	2,95	3,74	4,78	6,15	8,00	10,56	14,27	20,19	32,01
740	0,39	0,43	0,48	0,55	0,64	0,76	0,92	1,13	1,41	1,77	2,23	2,83	3,62	4,65	6,01	7,83	10,36	14,01	19,82	31,24
745	0,31	0,34	0,39	0,46	0,55	0,67	0,83	1,04	1,31	1,66	2,12	2,72	3,50	4,52	5,86	7,67	10,16	13,77	19,46	30,51
6	0,29	0,33	0,38	0,45	0,53	0,65	0,81	1,02	1,29	1,64	2,10	2,70	3,48	4,49	5,83	7,63	10,12	13,72	19,39	30,37
7	0,28	0,31	0,36	0,43	0,52	0,63	0,79	1,00	1,27	1,62	2,08	2,68	3,45	4,46	5,80	7,60	10,08	13,67	19,31	30,23
8	0,26	0,30	0,34	0,41	0,50	0,62	0,78	0,98	1,25	1,60	2,06	2,65	3,43	4,44	5,77	7,57	10,04	13,62	19,24	30,09
9	0,24	0,28	0,33	0,40	0,48	0,60	0,76	0,96	1,23	1,58	2,04	2,63	3,40	4,41	5,74	7,54	10,00	13,57	19,17	29,95
750	0,23	0,26	0,31	0 38	0,47	0,58	0,74	0,94	1,21	1,56	2,02	2,61	3,38	4,39	5,72	7,50	9,96	13,52	19,10	29,81
1	0,21	0,25	0,30	0,36	0,45	0,57	0,72	0,92	1,19	1,54	2,00	2,58	3,35	4,36	5,69	7,47	9,93	13,47	19,03	29,68
2	0,20	0,23	0,28	0,34	0,43	0,55	0,70	0,90	1,17	1,52	1,97	2,55	3,33	4,33	5,66	7,44	9,89	13,42	18,96	29,54
3	0,18	0,22	0,26	0,33	0,42	0,53	0,68	0,89	1,15	1,50	1,95	2,53	3,30	4,31	5,63	7,40	9,85	13,37	18,90	29,41
4	0,16	0,20	0,24	0,31	0,40	0,51	0,67	0,87	1,13	1,48	1,93	2,51	3,28	4,28	5,60	7,37	9,81	13,33	18,83	29,28
755	0,15	0,18	0,23	0,29	0,38	0,49	0,64	0,85	1,12	1,46	1,91	2,49	3,25	4,26	5.57	7,34	9,77	13,28	18,76	29,14
6	0,13	0,17	0,21	0,28	0,36	0,48	0,63	0,83	1,10	1,44	1,89	2,47	3,23	4,23	5,55	7,31	9,74	13,23	18,69	29,01
7	0,12	0,15	0,20	0,26	0,35	0,46	0,61	0,81	1,08	1,42	1,87	2,45	3,20	4,20	5,52	7,28	9,70	13,18	18,62	28,88
8	0,11	0,14	0,18	0,24	0,33	0,44	0,59	0,79	1,06	1,40	1,85	2,42	3,18	4,18	5,45	7,24	9,66	13,13	18,56	28,76
9	0,09	0,12	0,16	0,23	0,31	0,42	0,58	0,78	1,04	1,38	1,82	2,40	3,17	4,16	5,46	7,21	9,62	13,09	18,49	28,63
760	0,07	0,10	0,15	0,21	0,30	0,41	0,56	0,76	1,02	1,36	1,81	2,39	3,14	4,13	5,43	7,18	9,58	13,04	18,41	28,50
1	0,06	0,09	0,13	0,20	0,28	0,39	0,54	0,74	1,00	1,34	1,77	2,36	3,12	4,10	5,40	7,15	9,55	12,99	18,35	28,38
2	0,04	0,07	0,12	0,18	0,26	0,37	0,52	0,72	0,98	1,32	1,76	2,34	3,09	4,08	5,38	7,12	9,51	12,95	18,29	28,25
3	0,03	0,06	0,10	0,16	0,24	0,36	0,50	0,70	0,96	1,30	1,74	2,32	3,07	4,05	5,35	7,08	9,47	12,90	18,22	28,13
4	0,01	0,04	0,08	0,15	0,23	0,34	0,49	0,69	0,94	1,28	1,72	2,30	3,05	4,03	5,32	7,05	9,44	12,85	18,16	28,00
765	−0,01	0,02	0,07	0,13	0,21	0,32	0,47	0,67	0,92	1,26	1,70	2,28	3,02	4,00	5,29	7,02	9,40	12,80	18,09	27,89
6	−0,02	0,01	0,05	0,11	0,19	0,31	0,45	0,65	0,91	1,24	1,68	2,26	3,00	3,98	5,26	6,99	9,36	12,76	18,03	27,76
7	−0,04	−0,01	0,04	0,10	0,18	0,29	0,43	0,63	0,89	1,22	1,66	2,23	2,98	3,95	5,24	6,96	9,32	12,71	17,96	27,64
8	−0,05	−0,02	0,02	0,08	0,16	0,27	0,42	0,61	0,87	1,20	1,64	2,21	2,95	3,93	5,21	6,93	9,29	12,66	17,90	27,53
9	−0,07	−0,04	±0,00	0,06	0,14	0,26	0,40	0,59	0,85	1,18	1,62	2,19	2,93	3,90	5,18	6,90	9,25	12,62	17,83	27,41
770	−0,08	−0,05	−0,01	0,05	0,13	0,24	0,38	0,57	0,83	1,16	1,60	2,17	2,91	3,88	5,16	6,87	9,21	12,57	17,77	27,29
1	−0,10	−0,07	−0,03	0,03	0,11	0,22	0,36	0,56	0,81	1,14	1,58	2,14	2,88	3,85	5,13	6,84	9-18	12,53	17,70	27,17
2	−0,11	−0,08	−0,04	0,01	0,09	0,20	0,34	0,54	0,79	1,12	1,56	2,12	2,86	3,83	5,10	6,80	9,14	12,48	17,64	27,06
3	−0,13	−0,10	−0,06	±0,00	0,08	0,19	0,32	0,52	0,77	1,10	1,54	2,10	2,84	3,80	5,07	6,77	9,10	12,43	17,58	26,95
4	−0,14	−0,11	−0,08	−0,02	0,06	0,17	0,31	0,50	0,75	1,09	1,52	2,08	2,81	3,78	5,04	6,74	9,07	12,39	17,51	26,83
775	−0,16	−0,13	−0,09	−0,04	0,04	0,15	0,29	0,48	0,74	1,07	1,50	2,06	2,78	3,75	5,02	6,71	9,03	12,35	17,45	26,72

Scanned with OKEN Scanner

Redactor responsabil: BRĂDESCU JEAN
Tehnoredactor: GERU ELENA

Dat la cules 24.02.1964. Bun de tipar 13.05.1964. Apărut 1964. Tiraj 3500+140 broşate. Hîrtie semivelină de 63 g/m², 540×840/16. Coli editoriale 15,27. Coli de tipar 14,75. A. 2253/1964. C. Z. pentru bibliotecile mari 541.124.7. C. Z. pentru bibliotecile mici 541.

Tiparul executat sub comanda nr. 1116 la Întreprinderea Poligrafică Sibiu, str. N. Bălcescu nr. 17 — R.P.R.

Scanned with OKEN Scanner